

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

137. BAND

ERSTES HEFT

MIT 5 ABBILDUNGEN IM TEXT



SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1952

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“

erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 68.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

**Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.**

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1\frac{1}{2}$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 2492 51

Vertriebsvertretung im Ausland:

Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41-45 Neal Street, London W. C. 2

Band 137

Inhaltsverzeichnis.

Heft 1

Originalabhandlungen.

Seite

Rüdorff, W., und H. Zannier, Eine maßanalytische Methode zur Bestimmung des Kaliums über das Kaliumtetraphenylborat	1
Schulek, E., und O. Szakács, Beiträge zur titrimetrischen Borsäurebestimmung	5
von Polheim, P., Zur Bestimmung des Bors in Phosphaten mit Borax-Zusatz	8
Gericke, S., und B. Kurmies, Colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure mit Vanadat-Molybdat (VM-Methode)	15
Köszegi, D., und E. Salgó, Neue maßanalytische Methode zur Bestimmung von Alkalicarbonaten und Alkalihydrogencarbonaten nebeneinander . .	22
Lockemann, G., Ein Schnellverfahren zur Ermittlung des Arsengehalts von Traubenmost und anderen Fruchtsäften	26

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

137. BAND

MIT 84 ABBILDUNGEN IM TEXT



SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1952/53

Alle Rechte vorbehalten.
Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es auch nicht
gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus auf photomechani-
schem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany.

Inhalt des 137. Bandes.

Originalabhandlungen.

	Seite
Bister, F., und J. H. Wolff, Zur Bestimmung von Coffein neben Antipyrin	327
Brüggemann, J., W. Krauss und J. Tiews, Zur Methodik der Bestimmung der Vitamine A und D sowie des β -Carotins mit Metallhalogeniden II. Allgemeine meßtechnische Grundlagen der Vitamin A-Metallhalogenid-Methoden. Mit 12 Textabbildungen	421
Denk, G., Über eine alkalimetrische Bestimmungsmethode von Calcium, Strontium, Barium und Sulfat	99
Dewald, W., und H. Schmidt, Beiträge zur analytischen Bestimmung der verschiedenen Phosphate nebeneinander. IV. Die Bestimmung von Trimetaphosphat neben anderen Phosphaten. — Kritische Untersuchungen über die Brauchbarkeit der Trennung mit Bariumchlorid. Mit 1 Textabbildung	178
Diller, H., und O. Rex, Papierchromatographischer Nachweis von Thallium in der toxikologischen Analyse. Mit 1 Textabbildung	241
Eberius, E., Die Bestimmung funktioneller Gruppen mit dem Karl Fischer-Reagens. I. Teil. Mit 10 Textabbildungen	81
Erdey, L., und A. Bodor, Ein neuer Redoxindicator: das 4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin (Variaminblau). Mit 5 Textabbildungen	410
Fischer, W., Analyse von Pflanzenschutzmitteln IV: Nachweis und Bestimmung von Thiuramverbindungen	90
Flaschka, H., Über Sulfidfällungen mittels Thioacetamid und deren Beeinflussung durch Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon)	107
Flaschka, H., und F. Huditz, Die indirekte maßanalytische Bestimmung von Silber- und Halogen-Ionen mit Äthylendiamintetraessigsäure	104
Flaschka, H., und F. Huditz, Über die Komplexontitration von Blei neben anderen Metallen und deren Summenbestimmung	172
Freytag, H., Die konduktometrische Bestimmung der Zusammensetzung von alkalischen thioglykolat- und sulfithaltigen Lösungen. Mit 11 Textabbildungen	331
Gastinger, E., Über eine spektralphotometrische Bestimmung des Nitroso-phenylhydroxylamins. Mit 3 Textabbildungen	345
Gericke, S., und B. Kurmies, Colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure mit Vanadat-Molybdat (VM-Methode)	15
Hasse, K., und H. W. Schumacher, Bestimmung von L-Glutaminsäure	433
Horak, O., Die Bestimmung des Schwefels in hoch zementhaltigen Eisensorten nach dem Entwicklungsverfahren. Mit 1 Textabbildung	245
Köszegi, D., und É. Salgó, Neue maßanalytische Methode zur Bestimmung von Alkalicarbonaten und Alkalihydrogencarbonaten nebeneinander	22
Lockemann, G., Ein Schnellverfahren zur Ermittlung des Arsengehalts von Traubenmost und anderen Fruchtsäften	26
Lydersen, D., und O. Gjems, Beitrag zur konduktometrischen Sulfat-titration. Mit 2 Textabbildungen	189

Musil, A., E. Gagliardi und K. Reischl , Die Bestimmung von Antimon und Zinn mit Thioformamid	252
Musil, A., und R. Pietsch , Bestimmung von Osmium durch direkte Verbrennung. Mit 1 Textabbildung	321
Musil, A., und R. Pietsch , Colorimetrische Rutheniumbestimmung	259
von Polheim, P. , Zur Bestimmung des Bors in Phosphaten mit Borax-Zusatz	8
Rüdorff, W., und H. Zannier , Eine maßanalytische Methode zur Bestimmung des Kaliums über das Kaliumtetraphenylborat	1
Schleicher, A. , Katalyse und Induktion bei Redox-Titrationsen. III. Beschleunigung durch induktive Kopplung. Mit 3 Textabbildungen	401
Schulek, E., und O. Szakács , Beiträge zur titrimetrischen Borsäurebestimmung	5
Winter, E. , Über den Einfluß von Zinn auf die Bestimmung von Ascorbinsäure. Mit 5 Textabbildungen	163
Wolff, J. H., und F. Bister , Die jodometrische Bestimmung des Coffeins in Proben unbekannten Gehaltes. Mit 1 Textabbildung	324
Zimmermann, G. , Eine neue Farbreaktion auf Aminosäuren. Kritik zu den E. Abderhaldenschen Dioxopiperazin-Farbnachweisen	161

Berichte über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur (E. Asmus; W. Ottig; W. Prandtl; W. Prandtl)	30
Literatur (Autenrieth-Keller; O. Ruff-H. A. Lehmann; B. Lange; E. Thilo)	353
Chromatographie (K. N. Trueblood und E. W. Malmberg; I. E. Dunabin, H. Mason, A. P. Seyfang und F. I. Woodman; Scribner und Mullin; S. M. Partridge und R. G. Westall; S. M. Partridge und R. C. Brimley; L. Hough, J. K. N. Jones und W. H. Wadman; L. Hough, J. K. N. Jones und W. H. Wadman; D. J. Bell und A. Palmer; Tristram; D. Fairbairn und R. P. Harpur; H. F. Liddell und H. N. Rydon; F. H. Burstall und R. A. Wells; N. F. Kember und R. A. Wells). Mit 1 Textabbildung	31
Papierchromatographie anorganischer Ionen (F. H. Burstall, G. R. Davies, R. P. Linstead und R. A. Wells; J. A. Lewis und J. M. Griffiths; C. C. Miller und R. J. Magee; E. C. Martin; W. J. Frierson und J. W. Jones). Mit 1 Textabbildung	36
Verwendbarkeit polychromatischer Röntgenstrahlung (H. A. Liebhafsky und P. D. Zemany)	115
Papierchromatographie (S. M. Partridge; W. E. Trevelyan, D. P. Procter und J. S. Harrison; S. Gardell; K. Täufel und R. Reiss; G. Malyoth und H. W. Stnin; D. Ackermann und H. Maurer; Ros.-Irène Cheftel, R. Munier und M. Macheboeuf; J. W. H. Lugg und B. T. Overell; H. P. Kaufmann und J. Budwig; H. P. Kaufmann, J. Budwig und C. W. Schmidt; A. Wickström und B. Salvesen; R. Munier und M. Macheboeuf; R. Munier; L. Knorr und H. Matthes; R. J. Block; H. M. Winegard, G. Toennies und R. J. Block; R. J. Block; L. Nanninga und B. Bink; H. Hofmann und H. J. Staudinger; H. Erlenmeyer, H. v. Hahn und E. Sorkin; H. Seiler, E. Sorkin und H. Erlenmeyer)	115
Säulen-Chromatographie (A. C. Neish; A. C. Neish; D. W. Criddle und R. L. Le Tourneau; A. L. Conrad; J. Tabone, N. Mamounas und S. Thomassey; W. R. Butt, P. Morris, C. J. O. R. Morris und D. C. Williams; J. Barnett, A. A. Henly und C. J. O. R. Morris)	124

Anorganische qualitative Analyse (L. R. Chaves-Lavin; P. Wenger, Z. Besso und R. Duckert; E. G. Maleeva; K. Mehlhose)	127
Quecksilber(I)-nitrat als reduktometrische Reagens (R. Belcher und T. S. West; F. R. Bradbury und E. G. Edwards; W. Pugh; R. Belcher und T. S. West; R. Belcher und T. S. West)	129
Zusammenfassende Übersicht über die Anwendung des Extrahierens in der chemischen Analyse (A. K. Babko)	131
Ternäre Mischungen von Alkohol, Äther und Wasser (H. W. Hodgson und I. H. Glover). Mit 1 Abbildung	131
Infrarot-Spektroskopie (N. C. Jamison, T. R. Kohler und O. G. Koppius; O. G. Koppius; J. S. Ard und Th. D. Fontaine; I. Kössler und J. Vodenhal; R. B. Barnes, U. Liddel und V. Z. Williams; Shraga Pinchas; C. W. Young, R. B. Du Vall und N. Wright; R. A. Friedel, L. Pierce und J. J. McGovern; J. Seidman; E. A. Coulson, J. L. Hales und E. F. G. Herington; Bosschietter, Errera und Gaspard; L. W. Daasch und D. C. Smith; T. V. Parke, A. M. Ribley, E. E. Kennedy und W. W. Hilty)	195
Radiochemische Analyse (H. M. Hershenson und L. B. Rogers; D. D. van Slyke, R. Steele und J. Plazin; D. D. van Slyke und J. Folch; M. W. Biggs, D. Kritchevsky und Martha R. Kirk; R. B. Hahn und C. L. Burros; W. E. Goodwin und W. D. Harris)	198
Aktivierungsanalyse (J. E. Judgens jr. und P. J. Cali; A. J. MacKenzie und J. W. Borland)	200
Messung der γ -Strahlung der radioaktiven Folgeprodukte (F. Böhme)	201
Massenspektrometrie (D. P. Stevenson und C. D. Wagner; A. W. Tickner, W. A. Bryce und F. P. Lossing; J. N. Pitts jr., J. G. Calvert und F. E. Blacet; F. Vieböck und C. Brecher; H. E. Lumpkin und B. W. Thomas; K. M. Purdy und R. J. Harris; R. van Meter, C. W. Bailey, E. C. Brodie; M. Cohn und H. C. Urey; I. Dostrovsky und F. S. Klein; W. M. Hickam)	202
Polarographie (H. J. Antweiler; H. Stabe; R. Přibil und Z. Zábanský; Z. Vodrážka; O. Ja. Batmanova; M. G. Johnson und R. J. Robinson; R. Přibil und A. Blažek; A. A. Vlček; P. Ekwall und L. Sjöblom; P. Ekwall, T. Lundsten und L. Sjöblom; J. Eisenbrand und H. Pieher; Y. Mashiko)	205
Amperometrische Titrationen (W. Kemula und S. Siekierski; R. Přibil und B. Matyska; I. M. Kolthoff und P. K. Kuroda; A. A. Popel und A. J. Marunia; G. A. Butenko und G. E. Beklešora; S. G. Bogdanov und N. S. Suchobokova; A. Jindra; R. Kalvoda und J. Zýka; C. O. Willits und C. Ricciuti; R. Kalvoda und J. Zýka)	209
Stärke schwacher Basen in wasserfreier Ameisensäure (A. M. Skodin, N. A. Izmajlov und N. P. Dzjuba)	213
Titrationen in wasserfreier Essigsäure (O. Tomiček und A. Heyrovský; V. A. Pleskow; S. Kilpi und H. Warsila; O. Tomiček und J. Valcha; O. Tomiček und A. Heyrovský; P. C. Markunas und J. A. Riddick; N. F. Hall und J. B. Conant; N. F. Hall und T. H. Werner; N. F. Hall; J. B. Conant und T. H. Werner; W. Seaman und E. Allen; D. E. Terry, K. R. Eilar und O. A. Moe)	213
Titration von Säuren in nichtwäßrigen Lösungsmitteln (J. S. Fritz und N. M. Lisicki)	217
Schnellmethode zur Bestimmung von Aminen (R. T. Keen)	218
Möglichkeiten der qualitativen Halbmikroanalyse unter Verwendung von Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon III) (R. Přibil; R. Přibil und V. Šedlár)	218
pH-Messung mit der Glaselektrode (A. V. Trofimow und V. A. Zarinskij) (1 Abb.)	219
pH-Messung (V. S. Syrokomskij und S. J. Melamed)	220

Neutralisationstitrationen an der Tantal- und an der Niobelektrode (L. Jenšovský; N. H. Furman und E. B. Wilson). Mit 1 Textabbildung . . .	220
Triodometer (U. Ehrhardt)	221
Mikrobürette (A. Ketomaa). Mit 1 Textabbildung	221
Extraktionsapparat für feste Substanzen (J. A. Napoli und M. Schmall). Mit 1 Textabbildung.	222
Reproduzierbarkeit von Analysenresultaten (E. C. Mills und S. E. Hermon)	263
Thioformamid als Fällungsreagens (E. Gagliardi und R. Pietsch)	263
Nitrosoguanidin als Reagens (A. Okáč und J. Gruber)	264
Isochinolin als Reagens (H. F. Schaeffer)	264
Analysenwaage (W. Siegmund)	265
Zentrifugiergefaß (M. Cefola)	265
Spektralanalyse (R. W. Callon und L. P. Charette, D. E. Williamson und D. Z. Robinson; E. Fitzer; Saunderson; Hasler und Kemp; L. Vallee und Ruth W. Peattie; G. Gorbach und F. Pohl; G. Gorbach und F. Pohl; N. W. H. Addink; N. W. H. Addink; J. Y. Ellenberg und L. E. Owen; W. G. Schrenk und H. E. Clements; Rollwagen; W. M. Saltman und N. H. Nachtrieb; F. Malamand; M. N. Štutman und V. I. Ivanov; L. N. Varšovskaja, L. M. Ivancov und V. V. Poljakova; W. S. Sykes und D. Manterfeld; R. O. Clark; E. L. Baldeschwieler, C. M. Gambrill, C. E. Headington, H. Levin, J. M. Powers und J. B. Rather jr.; E. L. Gunn; J. W. Anderson und H. K. Hughes; J. Hansen, P. Skiba und C. R. Hodgkins; C. M. Gambrill, A. G. Gassmann und W. R. O'Neil; J. P. Pagliasotti und F. W. Porsche; Leon W. Gamble und Curtis E. Kling; V. C. Farmer; G. Bertrand und D. Bertrand)	354
Flammenphotometrie (E. Knickmann; J. Fischer und H. Zettler; L. Leyton; H. J. Hübener; W. Schuhknecht; Berry; C. C. Kiplinger; E. J. Broderick und Ph. G. Zack; S. B. Knight; W. C. Mathis und J. R. Graham; L. Domange und S. Longuevalle; A. von Oer und H. J. Höfert; C. Th. J. Alkemade, J. Smit und J. C. M. Verschure)	363
Röntgen-Photoelektronen-Spektrometer für die chemische Analyse (R. G. Steinhart jr. und Earl J. Serfass)	366
Bestimmung von Tetraäthylblei in Gasolin durch Röntgenstrahl-Absorption (S. W. Levine und A. H. Okamoto)	367
Chemische Analyse durch Hochfrequenzmethoden (W. J. Blaedel, T. S. Burkhalter, D. G. Flom, G. Hare und F. W. Jensen; P. W. West, T. Robichaux und T. S. Burkhalter; P. H. Monaghan, P. B. Moseley, T. S. Burkhalter und O. A. Nance)	367
Gerät zur Elektrolyse bei konstantem und kontrolliertem Elektrodenpotential (G. W. C. Milner und R. N. Witthem; J. J. Lingane; J. J. Lingane) . .	368
Elektrolyse-Apparat zum Anschluß an das Wechselstromnetz (C. van de Stolpe und W. van Tongeren)	369
Elektrograph zur Anwendung in der qualitativen Analyse mittels Elektrolyse (F. Bermejo-Martinez und J. Alonso-Gil)	369
Coulometrische Titrationen (D. D. De Ford, J. N. Pitts und C. J. Johns; W. D. Cooke, C. N. Reilley und N. H. Furman; N. H. Furman, W. D. Cooke und C. N. Reilley; N. H. Furman, C. N. Reilley und W. D. Cooke; R. P. Buck und E. H. Swift)	370
Ionenaustausch (O. Samuelson und K. Schramm; J. R. Martin und J. R. Hayes; W. Mylius)	372
Polarographie (E. R. Roberts und J. S. Meek; G. C. B. Cave und D. N. Hume; M. Maraghini; W. C. Cooper und P. J. Mattern; W. L. Bird und C. H. Hale; O. Gawron; L. J. Spillane; G. Varela, M. Ortega und R. Portillo; J. B. Duncan und J. E. Christian)	437

Papierchromatographie (I. E. Bush; S. P. Datta, G. B. Overell und M. Stack-Dunne; J. Roche, W. Felix, Yvonne Robin und N. van Thoai; T. Bersin und A. Müller; R. J. Brown; G. W. Butler; G. B. West; A. B. Svendsen; R. Kehl und W. Stich; E. G. Wollish, M. Schmall und E. G. E. Shafer; A. Arnold, C. B. Schreffler und S. T. Lipsius; M. Lederer und H. Silberman; G. Séris; H. H. Strain; A. Okáč und P. Černý; T. Sakaguchi und H. Yasuda; A. Lacourt, G. Sommereyns und M. Claret; A. Lacourt, G. Sommereyns und J. Soete) Mit 3 Textabbildungen	440
Säulenchromatographie (W. A. Bulen, J. E. Varner und R. C. Burrell; F. A. Isherwood; B. E. Gordon, F. Wopat jr., H. D. Burnham und L. C. Jones jr.; E. A. Braude und E. R. H. Jones; J. D. Roberts und C. Green; G. L. Clark, W. J. Kaye und T. D. Parks; E. F. Phares, E. H. Mosbach, F. W. Denison jr., S. F. Carson, M. V. Long und B. A. Gwin; F. A. Isherwood; N. F. Kember; R. O. Bach und A. A. Garmendia; W. Jung; C. E. Cardini und M. Fuksman)	450
Titrationenverfahren mit Äthylendiamintetraessigsäure (H. Flaschka; E. W. Debney; T. J. Manns, Margaret U. Rechovsky und A. J. Certa; J. D. Porter)	453

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Mikromethode zur photometrischen Bestimmung kleinster Mengen von Wasserstoffperoxyd und Äthylperoxyd (M. Filomeni und A. J. Siesto; F. Konny und R. B. Kurtz; L. Middleton und F. C. Hymas; Winkle und Christiansen)	222
Quecksilber (V. Vašák und V. Šedivec; V. Šedivec; V. Vašák und V. Šedivec; Z. Holzbecher; M. E. Hall und G. M. Smith)	223
Borbestimmung mit Chromotrop B (C. M. Austin und J. S. McHargue; W. B. Healy)	226
Einwertiges Thallium (E. Bertorelle und L. Giuffré; E. Bertorelle und Tunesi)	226
Methode zur elektrolytischen Thalliumbestimmung (G. Norwitz)	227
Germanium (A. Tehakirian und P. Béviard; P. Béviard; Hanna Newcombe; W. A. E. McBryde, J. Barlett und F. E. Beamish)	227
Massanalytische Bestimmung von Zinn (M. L. Malaprade)	229
Titan (J. Hall und J. Smith; V. Lenher und W. G. Crawford; J. V. Griel und R. J. Robinson; R. Říbil und P. Schneider)	229
Zirkon (A. Purushottam und Bh. S. V. Raghava Rao; A. Purushottam und Bh. S. V. Raghava Rao; Ch. Venkateswarlu und Bh. S. V. Raghava Rao; W. C. Alford, L. Shapiro und Ch. E. White)	230
Thorium (Kot'a; G. S. Deshmukh und L. K. Swamy; K. V. S. Krishnamurty und Bh. S. V. Raghava Rao; F. A. Gooch und K. Kobayashi; L. Eichelberger und W. G. Bibler; V. Majer und M. Cejpová)	232
Vorschriften für die potentiometrische Bestimmung von Hydrazinsulfat mit Jodatlösung (W. R. McBride, R. A. Henry und S. Skolnik)	233
Mikrocolorimetrische Bestimmungen von Nitrit, Sulfid und Furfurol (I. M. Korenman, F. S. Frum und A. A. Russkich)	233
Maßanalytische Bestimmungsmethode des Molybdäns (E. Gagliardi und W. Pilz; D. L. Randall; M. Ja. Šapiro)	234
Qualitative Probe auf Ammoniak (R. C. O'Neil und W. B. Renfrow)	265
Kupfer (A. Okáč und J. Čelechovský; P. Souhay; L. Kuhlberg; N. A. Tananajev und J. Tananajev; H. E. Ballaban; J. Knop und J. Malcher; L. Sarver; E. Gagliardi und W. Pilz; J. P. Mehlig und P. M. Gruzensky; M. L. Moss und M. G. Mellon; V. Šedivec und V. Vašák; L. Malatesta; G. F. Smith und W. H. Curdy; F. H. Case; R. Delavault und R. Irish; J. J. Lingane und S. L. Jones)	266

Silber (I. Ubaldini und Luisa Nebbia; I. Ubaldini; E. B. Sandell und J. J. Neumayer; E. B. Sandell und J. J. Neumayer)	271
Beryllium (R. Airoidi; O. Quadrat und Z. Švejda)	272
Magnesium (Lavollay; R. Bittel; A. Bacon)	273
Bestimmung von Barium und Sulfat (J. de la Rubia-Pacheco und F. Blasco López-Rubio)	275
Zink (J. P. Mehlig und A. P. Guill; R. Belcher, A. J. Nutten und W. J. Stephen; P. N. Kovalenko und V. L. Dmitrieva; P. P. Cyb und M. T. Kozlovskij)	275
Cadmium, Calcium und Indium (R. Belcher, A. J. Nutten und W. J. Stephen)	277
Mikrobestimmung von Kohlendioxyd (D. Seligson und Harriet Seligson). Mit 2 Textabbildungen.	278
Methode zur Bestimmung von Millimikrogramm-Mengen Cyanid (G. E. Boxer und J. C. Rickards; J. Epstein; F. Wokes und S. G. Willimott)	279
Kieselsäure (G. F. Proskurjakova; J. Baron; Ju. I. Usatenko und P. A. Bulachova)	281
Verfahren zur gewichtsanalytischen Bestimmung von Blei (Silve Kallmann; N. G. Poležnev)	282
Gerät zur Reduktion von Titan und Eisen (M. I. Krivencov). Mit 1 Textabbildung	283
Verfahren zur Mikrobestimmung von Arsen (C. E. Bricker und Ph. B. Sweetser)	283
Wismut (R. Přibil und J. Čuta; M. T. Kozlovskij und S. P. Guščina)	284
Vanadin (G. Telep und D. F. Boltz; S. C. Shome)	285
Photometrische Bestimmung von Niob (G. Telep und D. F. Boltz)	286
Schwefel (R. S. Libina, A. D. Miller und A. P. Musakin; L. F. Pepkowitz und E. L. Shirley; B. L. Dunicz und T. Rosenquist; J. Šponar; J. B. Conant und N. F. Hall)	287
Chrom (R. K. Brookshier und H. Freund; R. Přibil und J. Sýkora; M. B. Schtschigol und S. M. Birnbaum)	289
Bestimmung von Wolfram neben Molybdän (R. Belcher und A. J. Nutten)	290
Halogene (L. S. Stanton; W. A. James und R. E. Belser; A. Lein und Neena Schwartz; M. Hasselmann und G. Laustriat; H. Chateau und J. Pouradier)	290
Manganbestimmung (J. J. Lingane und R. Karplus; R. F. Stalzer und W. C. Vosburgh)	293
Eisen (A. S. Vetrov; L. Erdey und E. Bodor; A. K. Babko und V. S. Kodenskaja; Marguerite Grat-Cabanac)	293
Kobalt (H. E. Affsprung, N. A. Barnes und H. A. Potratz; R. Přibil und J. Malík)	295
Colorimetrische Bestimmung von Nickel (Lydia J. Uhlig und H. Freiser)	296
Spektrophotometrische Bestimmung des Rhodiums (G. H. Ayres und F. Young)	296
Farbenreaktionen von Cyanid-Ion (V. Hovorka und J. Morávek)	456
Bestimmung von Blausäure in verdünnten Lösungen (P. J. Hol)	456
Nachweis von Rhodanid durch Jod-Azidreaktion (P. Senise; P. Senise)	457
Bestimmung des Gehaltes an K_4^- bzw. $Na_4Fe(CN)_6$ von Kalium- und Natriumeisen(II)-cyanid nach der Standardtöpfelmethode (P. J. Hol; P. J. Hol)	457
Spektrophotometrische Bestimmung von Silicium und Mangan (J. R. Boyd)	458
Kieselsäure, Silicate (J. Lamure und D. Henriot; N. van der Weel; R. M. Fowler, W. M. Hazel, I. P. Highfill und R. E. Stevens; W. Wichers, W. G. Schlecht und C. L. Gordon; G. H. Fetterley und W. Hazel; M. T. Berkovič). Mit 1 Textabbildung	458

Thorium (M. Venkataramaniah, Bh. S. V. Raghava Rao und C. Lakshmana Rao; K. V. S. Krishnamurty und Bh. S. V. Raghava Rao; D. Lakshminarayana und Bh. S. V. Raghava Rao; M. Venkataramaniah, C. Lakshman Rao und Bh. S. V. Raghava Rao; M. Venkataramaniah, T. K. Sathyanarayana und Bh. S. V. Raghava Rao)	461
Halogene (W. J. Blaedel, W. B. Lewis und J. W. Thomas; F. Sierra und O. Carpena)	463

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Literatur (W. Langenbeck; W. Langenbeck; B. Pullman und A. Pullman) . .	373
Schnellbestimmung von Kohlenstoff durch Verbrennung auf nassem Wege in biochemischem Material (J. A. Thorn und Ping Shu; D. D. van Slyke und J. Folch). Mit 1 Textabbildung	41
Gemeinsame Bestimmung von Stickstoff und Wasserstoff in der organischen Mikroelementaranalyse (B. Wurzschnitt; W. Zimmermann)	42
Mikro- und Halbmikrobestimmung von Stickstoff nach Dumas (W. Kirsten). Mit 1 Textabbildung	43
Halogen-, Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelbestimmungen bei der Mikro-Elementaranalyse (W. Kirsten)	44
Fluorbestimmung in schwer zersetzlichen organischen Substanzen (R. Belcher und J. C. Tatlow; P. J. Elving und W. B. Ligett; M. Stacey, J. C. Tatlow und W. E. Massingham)	45
Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in fluorhaltigen organischen Verbindungen (R. Belcher und R. Goulden; E. V. White und G. F. Wreight). Mit 3 Textabbildungen	374
Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in stickstoffhaltigen Substanzen ohne Bleioxyd (R. Berret und P. Poirier)	376
Kjeldahl-Aufschluß zur Stickstoffbestimmung (G. Middleton und R. E. Stuckey)	377
Stickstoffbestimmung mit Nessler's Reagens (K. Slavik und Č. Michalec) . .	378
Stickstoffbestimmung in Nitrilverbindungen (C. H. Vanetten und Mary B. Viele; E. L. Rose und H. Ziliotto)	378
Stickstoffbestimmung in Nitroverbindungen (Ph. McCutchan und W. F. Roth)	378
Kjeldahl-Aufschluß von Chinolin und Chinaldin (C. Moreau)	379
Mikro-Kjeldahlbestimmung der Serumproteine (B. Levin, V. G. Oberholzer und T. P. Whitehead; A. Hiller, J. Plazin und D. D. van Slyke)	379
Bestimmung des α -Aminostickstoffs in Aminosäuren (A. M. Smith und A. H. Agiza)	379

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Bestimmung von Ammoniak in Mischungen mit Methylaminen (J. L. Gove, H. Baum und E. L. Stanley; P. Leone)	46
Photometrische Bestimmung von Acetaldehyd (A. J. Naumov)	47
Trennung von Carbonylverbindungen von niedrigem Molekulargewicht (F. Šorm, M. Suchý und V. Herout)	47
Bestimmung von Kynurensäure (4-Oxychinolin-2-carbonsäure) und Xanthurensäure (4,8-Dioxychinolin-2-carbonsäure) (L. Musajo und D. Coppini; Besthorn)	47
Quantitative Bestimmung einfacher Vinyläther (M. S. Šostakovsky, E. N. Prileževa und N. I. Uvarova)	48
Colorimetrische Tryptophanbestimmung (M. Staub und H. Bosshardt) . . .	49

	Seite
Empfindlichkeit optischer Methoden zur Identifizierung und Bestimmung organischer Substanzen (M. Vacher)	380
Mikrobestimmung des aktiven Wasserstoffs (A. P. Terent'ev und A. J. Kireeva). Mit 1 Textabbildung.	380
Nachweis von Alkoholen in sehr verdünnten Lösungen (A. D. Holley und R. W. Holley; J. W. White; J. W. White und E. C. Dryden)	381
Photometrische Bestimmung von β -Indolylbuttersäure (C. W. Ballard und S. Spice)	382
Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen zweiwertiger Phenole (D. N. Vaskevič und C. A. Goldina)	382
Colorimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Mengen der Natriumsalze von Äthylendiamintetraessigsäure (A. Darbey)	383

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Angaben zur Veraschung und Mineralisation (P. Navellier).	49
Kontrolle der mit Benzoesäure konservierten Lebensmittel (H. Hadorn) . . .	49
Bestimmung der Zuckerarten in diätetischen Nahrungsmitteln (H. Hadorn; F. Th. van Voorst; H. Hadorn und Th. v. Fellenberg)	50
Bestimmung von Maltose in Malzextrakten (H. Hadorn; F. Th. van Voorst; H. Hadorn und Th. v. Fellenberg; P. R. A. Maltha und F. Th. van Voorst)	51
Alkohol- und Extraktbestimmung von trockenen Weinen (P. Böhringer; W. Jilke; B. Wagner)	52
Nachweis von Apfelwein in Wein (G. Séris)	53
Colorimetrische Mikrobestimmung der Fuselalkohole bei Gärversuchen (S. Gierer und O. Hoffmann-Ostenhof)	53
Bestimmung von Milchsäure in vergorenen Getränken (E. Peynaud und Y. Charpentié; P. Jaulmes und P. Espezel)	55
Bestimmung von Diacetyl, Acetoin und 2,3-Butandiol in Weinbränden (E. Peynaud und M. Lafon)	55
Bestimmung der Peroxydzahl bei Olivenöl (J. M. Rodriguez de la Borbolla-y-Alcalá und R. Gutiérrez-G.-Quijano).	55
Antioxydantien (J. H. Mahon und R. A. Chapman; J. H. Mahon und R. A. Chapman; H. D. Gibbs; Sukhamoy Bhattacharya und U. P. Basu)	56
Mikrobestimmung von Blei in Mehl (H. V. Hart)	57
Bestimmung der schwefligen Säure in getrockneten weißen Kartoffeln (E. F. Potter und C. E. Hendel; A. N. Prater, C. M. Johnson, M. F. Pool und G. Mackinney)	58
Bestimmung der Brenzcatechin-Oxydase (M. Milner; M. Milner und M. R. Gould)	58
Carotinbestimmung in Alfalfa-Mehl (R. E. Silker, W. G. Schrenk und H. H. King; C. T. Pumpelly, H. L. Mitchell und R. E. Silker)	59
Die chemischen, physikalisch-chemischen und physikalischen Methoden der Sterilisation von Milch (M. Voiret)	59
Fettbestimmung nach GERBER in der Milch (G. Röder; G. Posthumus) . . .	60
Methoden der Fettbestimmung in der Milch (L. Radema und H. Mulder) . .	60
Bestimmung der Citronensäure in Milch (J. Sarudi)	61
Bestimmung der quaternären Ammoniumverbindungen in der Milch und im Wasser (J. Pien, J. M. Desiraut und Rochelle; M. E. Auerbach)	61
Bestimmung von DDT in Milch (M. S. Schechter, M. A. Pogorelskin und H. L. Haller; H. D. Mann und R. H. Carter; P. A. Clifford)	61

Bestimmung der Sterine in Eierkonserven und Teigwaren (H. Hadorn und R. Jungkunz; H. Riffart und H. Keller)	62
Glutaminsäurebestimmung in konzentrierten Bouillonpräparaten (A. Tardent und O. Högl)	62
Absorptions-Analyse im UV-Licht von Axerophthol (Vitamin A) (M. Vignau)	63
Untersuchungen zur Vitamin A-Bestimmung (H. Chatain und M. Debodard)	63
Bestimmung der l-Ascorbinsäure und Dehydroascorbinsäure (J. Baraud; J. H. Ziegler und M. Locher)	63
Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Ascorbinsäure (V. Lucas)	64
2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.	
Literatur (H. A. Lepper; H. J. Fisher, E. L. Griffin, W. F. Reindollar, J. W. Sale, F. H. Wiley und M. Lapp Otis)	132
Atmosphärische Luft (M. Shepherd, S. M. Rock, R. Howard und J. Stormes; M. Shepherd, J. Bouillot und A. Berton; Poležaev; V. V. Girina und T. E. Laktionova; N. J. Stognij und P. M. Marnier; M. S. Bychovskaja)	133
Wasseruntersuchung (G. Gad und M. Manthey; E. Möhlau; H.-J. Meyer und Charlotte Brack; M. Zimmermann und A. Splittgerber; J. L. Lambert, P. Arthur und Th. E. Moore; P. Arthur, Th. E. Moore und J. L. Lambert; Johanna P. Boonstra; R. D. Gabocić; V. G. Golubev und L. A. Štukovskaja; N. A. Altermann; W. N. Konnokov; W. T. Haskins)	136
Stahl, Eisen (N. M. Popova und M. F. Rybina; N. M. Popova; E. V. Podolskaja und E. Šumovsky; U. T. Hill; Margaret W. Kelly; K. Gleu und R. Schwab; K. W. Nance; J. G. Fife; J. L. Kassner und Mary A. Ozier; W. Westwood und R. Presser; E. E. Čeburkova; B. P. Šljapin und Z. P. Pevnova; A. J. Busev und N. J. Dmitrieva; A. J. Busev; F. Burriel-Marti und R. Suárez-Acosta; F. Jungblut; Mader; R. V. Golubeva; A. M. Dymov und S. S. Gorelik; M. D. Cooper; F. W. Haywood und A. A. R. Wood). Mit 2 Textabbildungen	141
Bestimmung kleinster Mengen Stickstoff in Mineralölen (W. Kirsten und B. Wallberg-Olausson). Mit 1 Textabbildung	152
Verbrennung von Kohlenstoff auf Crack-Katalysatoren (C. H. Hale und M. N. Hale). Mit 1 Textabbildung	152
Schnelle physikalische Bestimmung des Gesamtgehaltes an Alkylderivaten des Benzols (John F. Kinder)	153
Bestimmung von Tetraäthylblei in verbleiten Benzinen (M. O. Chajkin; M. O. Chajkin)	153
Bestimmung der Halogene in photographischen Emulsionen (G. Wagner und A. Pelz). Mit 1 Textabbildung	235
Bestimmung von Gesamthumus und alkalilöslichen Humusstoffen im Boden (E. Rauterberg und F. Kremkus; F. Alten, B. Wandrowskij und E. Knippenberg)	236
Quantitative Chlorbestimmung in hochmolekularen Substanzen (B. E. Geller)	237
Abschätzung von Acetaldehydspuren in Vinylchlorid (J. D. Cotman jr. und G. C. Claver jr.; Z. Dische und S. S. Robbins)	237
Prüfung von Weichmachern auf Verunreinigungen (C. J. Malm, L. B. Genung und M. L. Townsend)	238
Quantitative Bestimmung von Gerbstoffen (W. Lang)	238
Versuche zur quantitativen Bestimmung von Harzen (J. Contreras-Berrajo)	239
Mikroschwefelbestimmung in vulkanisiertem Kautschuk (B. A. Reznik)	239
Bestimmung der Gleichmäßigkeit der Verteilung von Ruß in Gummimischungen (A. D. Kirshenbaum, C. W. Hoffman und A. V. Grosse; D. J. Axelrod)	239

	Seite
Standardmethoden zur Untersuchung von Netzmitteln (Analytical Methods Committee)	240
Bestimmung von Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff in Metallen (A. F. Torrisi und J. L. Kernahan)	383
Wasserstoffbestimmung im Stahl (F. Meunier und A. Demarez; Newell). Mit 1 Textabbildung	384
Colorimetrische Bestimmung von Silicium im Stahl nach der Molybdänblau-methode (G. V. L. N. Murty und N. C. Sen)	385
Kupferbestimmung im Stahl (D. L. Carpenter und A. D. Hopkins; I. G. Fife und S. Torrance)	385
Potentiometrische Bestimmung von Zink in Magnesiumlegierungen (L. J. Poljak und F. M. Semjakin).	385
Bestimmungsmethoden von Aluminium in Kupferlegierungen (J. Kinnunen und B. Merikanto).	386
Zinkbestimmung in Aluminiumlegierungen (G. Carrara)	386
Bildungsbedingungen des Silicomolybdatkomplexes und die Bestimmung des Siliciums in Aluminium (M. Armand und J. Berthouix)	387
Spektrophotometrische Nickelbestimmung in Aluminiumlegierungen (M. D. Cooper; M. D. Cooper)	388
Colorimetrische Bestimmung geringer Mengen Phosphor, Arsen und Silicium in Nickel und Kupfer (N. J. Filippova und L. J. Kuznecova)	388
Bestimmung geringer Zusätze von Nickel in Blei (A. S. Andreev, O. P. Azrel-jan und E. S. Pospelova)	389
Bestimmung kleiner Mengen von gelbem Phosphor in rotem (R. S. Oks und D. I. Kostin)	390
Mikrobestimmung von Wasser in Mineralien (E. B. Sandell)	390
Borbestimmung in Metallboriden (H. Blumenthal)	391
Schnellbestimmung von Alkalien in Zement (Nella Fongi)	392
Chemische Prüfung von Kernbindern (R. Leo; R. Leo)	393
Bestimmung von Titan(III) in titanhaltigen Schlacken (L. E. McCardle und E. R. Scheffer)	394
Schnellbestimmung von Phosphat in einem Agglomerat von Eisenerzen (R. S. Kanevskaja)	394
Nachweis von Titan in Pigmenten (H. Flaschka)	395
Aschebestimmung in Kohle (M. M. Lifšic)	395
Bestimmung von geringen Beimengungen reduzierender Zucker (Invert-zucker) in Rohrzuckerprodukten und Melasse (Emma J. McDonald). . .	395
Ermittlung der Natur des Phosphats in Waschmitteln (E. Heinerth; Kiel und Coats; L. T. Jones)	395
Quantitative Bestimmung anionogenaktiver Kolloidelektrolyte (H. Stüpel und A. von Segesser; T. U. Marron und J. Schifferli).	397
Schnellmethode zur Bestimmung von Restbenzin in Extraktionsschroten (A. Schramme)	397
Bestimmung von Blei in Trockenstoffen (H. Flaschka und H. Lackner) . . .	398
Reinheitsprüfung von hochprozentigem γ -Hexachlorcyclohexan (C. J. Ar-ceneaux)	398
Quantitative Bestimmung von Dimeren in Sevanit (E. A. Peregud)	399
Farbreaktionen mit p-Dimethylaminobenzaldehyd zum Nachweis der Riech-stoffe und ätherischen Öle sowie von Phytochromogenen (A. Müller; P. Ehrlich; Neubauer)	399

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Anwendung der Dead-stop-Methode für bromatometrische Bestimmungen in der pharmazeutischen Analyse (R. Kalvoda und J. Zýka)	153
Identifizierung von Barbitursäurederivaten (M. Brandstätter; G. E. Turfitt)	154
Konduktometrische Bestimmung des Thiouracils und einiger seiner Alkyl-derivate (A. Anastasi, E. Mecarelli und L. Novacic)	154
Titration von Nitroglycerinlösung (R. Paulais)	154
Analyse einer Mischung von Alkalibromiden und Citronensäure (R. Streber)	155
Identifizierung von Sulfonamiden (J. C. de Wijs)	155
Colorimetrische Schnellbestimmungsmethode von Xylocain und einiger anderer organischer Basen mit Ammoniumreinecat (B. Örtenblad und Karin Jonsson)	155
Bestimmung von Xylocain durch Nitrierung (B. Örtenblad)	156
Colorimetrische Bestimmung des Phenacetins (D. Horn)	156
Quantitative Bestimmung des Ascaridols (H. Böhme und K. v. Emster)	156
Quantitative Saponinbestimmung durch Messung der Oberflächenspannung (J. Reitstötter und F. Schipke; W. Wachs, H. Umstätter und J. Reitstötter; W. Awe und H. Häussermann)	157
Colorimetrische Bestimmungsmethode von l-Ascorbinsäure in reinen Lösungen (M. Z. Barakat, N. Badran und S. K. Shehab)	157
Beitrag zur Bestimmung von Eisenpräparaten (P. Zimmer und E. G. Abel)	157
Bestimmung der Pteroylglutaminsäure (Ruth Abbott Kaselis, W. Leibmann, W. Seaman, J. P. Sickels, E. I. Stearns und J. T. Woods)	158
Nachweis von Pyramidon und anderen Pyrazolonderivaten (G. Madaus und Fr. Meyer; Fr. Meyer und V. Schneider)	158
Analyse von l-Phenyl-2,3-dimethyl-4-(p-aminobenzolsulfonamino)-5-pyrazolon (E. Schulek und P. Rószsa)	159
Colorimetrische Bestimmung des Antihistaminicums N ¹ -p-Methoxybenzyl-N ¹ -2-pyridyl-N ¹ -dimethyläthylendiamin (Neohetramin) (M. Feldstein und N. C. Klendshoj)	160
Bestimmung von Theophyllin (G. B. Griffenhagen und E. S. Brady)	160
Analyse pentobarbitalhaltiger Präparate (J. Degroot)	297
Maßanalytische Bestimmung der Sulfonamide (J. S. Fritz und R. T. Keen)	298
Analytische Reaktionen einiger sympathomimetischer Amine (F. Martin; J. Sivadjan)	298
Bestimmung von Noradrenalin und Adrenalin (T. Suzuki und T. Ozaki; Euler und Hamberg)	299
Spektrophotometrische Bestimmung von Aspirin, Phenacetin und Coffein in Gemischen (Marie Jones und R. L. Thatcher)	299
Bestimmung cardioaktiver Glucoside (M. Kimura)	300
Isolierung der Alkaloide aus ihren Salzlösungen (S. Ch. Babič)	300
Bestimmung des Nicotins im Tabak (R. N. Jeffrey; W. W. Garner; W. W. Garner, C. W. Bacon, J. D. Bowling und D. E. Brown)	301
Quantitative Bestimmung von Nornicotin (L. Feinstein und E. T. McCabe)	302
Colorimetrische Methode zur Bestimmung von einigen Tropinalkaloiden (F. Durick, J. St. King jr., P. A. Ware und G. Cronheim)	302
Bestimmung von Atropin in Pflanzenmaterial (A. Romeike; K. Meyer)	302
Untersuchung des Chinins auf Nebenalkaloide (R. Middeldorf und W. Montigny)	303
Bestimmung von Hydrastin in Hydrastis canadensis (E. Brochmann-Haussen und J. A. Evers)	303

	Seite
Deckertsche Methode der Morphinbestimmung (P. Seifert und G. Jankowitz)	304
Colorimetrische Morphinbestimmung (J. S. N. Cramer und J. G. Voerman; Guarino)	304
Colorimetrische Bestimmung von Morphin und Diamorphin (R. L. Stephens)	304
Colorimetrische Bestimmungsmethode für Colchicin (J. S. King jr.)	305
Spektrophotometrische Bestimmung von Dimethyltubocurarin und Tubocurarin (R. V. Swann)	305
Quantitative Bestimmung von Solanin-t (W. Arnold; Pfannkuch; Alberti)	306
Reaktion von Benadryl (L. Molle)	306
Analytisches über Persedon (W. Lang)	307
Kennzeichnung von Marfanil-Prontalbin-Puder (R. Opfer-Schaum)	307

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Literatur (K. Hinsberg und K. Lang; L. Hallmann)	64
Colorimetrisches Verfahren der Glucosebestimmung (M. Péronnet und J. Hugonnet)	65
Bestimmung kleiner Mengen Glucose im Blut (Carmela Lei Paredes)	65
Bestimmung von Glucose im Harn (G. Gianettasio)	65
Colorimetrische Bestimmungsmethode von reduzierenden Zuckern (R. A. Fairbridge, K. J. Willis und R. G. Booth)	66
Bestimmung des Glykogens in Geweben (B. J. van der Kleij; B. Mendel und P. L. Hoogland)	66
Eiweißbestimmung im Harn (A. Heyrovský und J. Sochorová; R. Levin und R. W. Brauer)	67
Berechnung der Plasma-Eiweißkonzentration (D. D. van Slyke, A. Hiller, R. A. Philips, P. B. Hamilton, V. P. Dole, R. M. Archibald und H. A. Eder)	67
Bestimmung kleiner Mengen Hämoglobin im Plasma oder Serum (F. T. Hunter, M. Grove-Rasmussen und L. Soutter)	68
Colorimetrische Bestimmung von Methaemoglobin (W. O. Cruz)	68
Bestimmung von Plasma im Serum (F. Leupold)	69
Colorimetrische Bestimmung von Chloromycetin im Serum und Plasma (S. P. Bessmann und S. Stevens; A. C. Bratton und E. K. Marshall; A. J. Glazko, L. M. Wolf und W. A. Dill)	69
Bestimmung antibiotisch wirksamer Substanzen (O. Allemann)	69
Diazoreaktion von Histamin (G. Barac; E. Havinga, L. Seekles und Th. Strengers)	70
Bestimmung der Pyridin-Nucleotide im Blut (M. Schou; N. Levitas, J. Robinson, F. Rosen, J. W. Huff und W. A. Perlzweig)	70
α , β -ungesättigte Ketosteroide (G. Hoyer)	70
Anwendung der Elektrophorese auf niedermolekulare Substanzen (R. M. Bock und R. A. Alberty)	70
Bestimmung von Calcium in biologischen Flüssigkeiten (I. J. Greenblatt und S. Hartman; G. Schwarzenbach u. Mitarb.)	71
Photometrische Bestimmung des Serumeisens (G. Hoyer)	71
Kohlenmonoxydbestimmung im Blut (J. W. Nicholas)	71
Bestimmung von Chlorid in biologischem Material (G. A. D. Hashwood und E. J. King; J. Sendroy; D. D. van Slyke und A. Hiller; E. J. King und D. S. Bain)	72

Mikrobestimmung von Jod im Plasma (J. W. Thomas, L. A. Shinn, H. G. Wiseman und L. A. Moore; A. Taurog und J. L. Chaikoff). Mit 1 Textabbildung	72
Bestimmung von eiweißgebundenem Jod (Bennie Zak, H. H. Willard, G. B. Myers und A. J. Boyle)	73
Mikrobestimmung der Fettsäuren im Blutserum (E. Kaiser und B. M. Kagan)	73
Colorimetrische Prüfung auf Diacylamide in biologischen Flüssigkeiten (J. B. Polya und P. L. Tardew; L. Lipmann und L. C. Tuttle)	74
Bestimmung nicht acetylierter p-Aminosalicylsäure im Blut (J. Lehmann; A. E. A. Werner; C. J. O. Morris)	74
Analyse von Mischungen von p-Aminosalicylsäure, Sulphetron und Sulfonamiden (E. I. Short)	74
Bestimmungsmethode von 4-Amino-5-jod-salicylsäure in Blut und Harn (M. Covello und A. Capone; M. Covello und A. Capone)	75
Bestimmung von DDT in tierischen Organen (N. Gandolfo)	75
Colorimetrische Bestimmungsmethode von Alkaloiden in Geweben (A. O. Gettler und I. Sunshine; B. B. Brodie und S. Udenfriend)	76
Bestimmungen von Pyramidon (Fr. Lohss und E. Kablee)	77
Bestimmung von Propylthiouracil (R. A. McAllister)	77
Bestimmung des Gentisinsäurestoffwechsels (S. Roseman und A. Dorfman; J. Löwenthal)	77
Bestimmung von Trypsin und Trypsininhibitor (K. L. Burdon und R. L. Mudd)	78
Bestimmung des Adrenaliningehaltes der Nebennieren (Naresh Chandra Ghosh, Chandicharan Deb und Sachchidanande Banerjee)	78
Bestimmung des Harnaminostickstoffes (R. N. Cacan, M. Goldberg und L. Loewe; J. A. Russel u. Mitarb.)	79
Bestimmung von Glycin (B. Alexander, G. Landwehr und A. M. Seligman; R. Kreuger; H. N. Christensen, Th. R. Riggs und N. E. Ray)	79
Spektrophotometrische Bestimmung der Aminosäuren (J. R. Spies und D. C. Chambers; P. A. Kober und K. Sugira)	80
Fluorometrische Bestimmung der Harnporphyrine (K. Weber; H. Fischer; R. Fikentscher; A. Vannotti und E. Neuhaus)	80
Bestimmung von Hexokinase und Phosphorhexokinase (E. C. Slater)	80
Einfluß von Methanol auf die Blutalkoholbestimmung nach WIDMARK (P. Seifert und H. Leyers)	308
Colorimetrische Bestimmung von Lipase und Esterase (A. M. Seligman und M. M. Nachlas)	308
Bestimmung des Harnstoffs im Blut (A. Hajar-Ariño; P. Hernández-Andueza)	308
Bestimmung der Milchsäure im Blut (G. Kottmeyer; F. Lauersen und H. Wahlländer). Mit 1 Textabbildung	309
Bestimmung von Prolin und Oxyprolin (W. R. Fearon und W. A. Boggust)	310
Bestimmung von Betain (H. G. Walker jr. und R. Erlandsen)	310
Spezifische Bestimmung des Serumkreatinins (Z. Miller und B. F. Miller)	311
Bestimmung von Glutathion im Harn (R. H. S. Thompson und D. Watson)	311
Vergleichsfarblösung zur Blutzuckerbestimmung (B. Mendel und P. L. Hoogland; Kemp und Zuidweg)	311
Trennung der organischen Phosphorsäureester in biologischem Material (R. S. Bandurski und B. Axelrod; C. S. Hanes und F. A. Isherwood)	312
Nachprüfung der Reaktion von BIAL (P. Jarrige und R. Henry)	312
Vitamin A (D. C. M. Adamson, W. F. Elvidge, N. T. Gridgeman, E. H. Hopkins, R. E. Stuckey und R. T. Taylor; N. T. Gridgeman)	312

	Seite
Colorimetrische Bestimmung von Riboflavin (M. Z. Barakat und N. Badran; M. Auld)	313
Vitamin B ₁₂ (G. E. Boxer und J. C. Rikards; M. M. Marsh und N. R. Kuzel)	313
Vitamin E-Bestimmung im Blutserum (S. A. Kibardin)	315
Colorimetrische Bestimmung von Chinurenin in Plasma (E. Ginoulhiac; S. Otani, N. Nishino und K. Imai; E. Ginoulhiac)	315
Übersicht über die Steroide im Harn und ihre Bestimmungsmethoden (W. Zimmermann; Staudinger und Schmeisser; Löwenstein, Corcoran und Page; Kober; Cohen und Marrian)	316
Bestimmung der 17-Ketosteroide (R. L. Cahen und W. T. Salter; R. Henry und M. Thevenet)	316
Penicillinbestimmung in Körperflüssigkeiten und Geweben (S. Ortel)	317
Colorimetrische Bestimmung von N-Methyl-2-pyridon-5-carbonsäureamid (W. I. M. Holman und D. J. Lange)	317
Mikrobestimmung von Xanthin und Guanin (J. N. Williams jr.; O. Folin und V. Ciocalteu; S. E. Kerr, K. Seraidarian und M. Wargon).	318
Bestimmung von Natrium in biologischem Material (E. J. van Loon, M. R. Likins und A. J. Seger, A. A. Albanese und M. Lein; P. Trinder)	319
Bestimmung von Kalium in biologischem Material (R. A. Seibert, R. A. Huggins und A. R. Bryan; D. Stone und L. Shapiro)	319
Calciumbestimmung in Blut (H. Flaschka und A. Holasek)	319
Schnellbestimmungen von CO ₂ in der ausgeatmeten Luft (V. G. Behrmann und F. W. Hartman).	320
Bestimmung kleinster Arsenmengen in biologischem Material (P. Seifert und R. Brossmer)	320
Bestimmung kleiner Mengen von Silicaten und Phosphaten nebeneinander in biologischen Objekten (V. A. Pjankov und E. G. Marzolis)	400
Mikrojodbestimmung in biologischem Material (Th. Leipert; M. K. Zacherl und W. Stöckl)	400

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Barbituratnachweis in der forensichen Praxis (W. Paulus).	464
---	-----

Druckfehlerberichtigung (F. Jungblut)	240
Namen- und Sachverzeichnis.	465

Berichte über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Seite

Literatur (E. Asmus; W. Ottig; W. Prandtl; W. Prandtl)	30
Chromatographie (K. N. Truëblood und E. W. Malmberg; I. E. Dunabin, H. Mason, A. P. Seyfang und F. I. Woodman; Scribner und Mullin; S. M. Partridge und R. G. Westall; S. M. Partridge und R. C. Brimley; L. Hough, J. K. N. Jones und W. H. Wadman; L. Hough, J. K. N. Jones und W. H. Wadman; D. J. Bell und A. Palmer; Tristam; D. Fairbairn und R. P. Harpur; H. F. Liddell und H. N. Rydon; F. H. Burstall und R. A. Wells; N. F. Kember und R. A. Wells). Mit 1 Textabbildung	31
Papierchromatographie anorganischer Ionen (F. H. Burstall, G. R. Davies, R. P. Linstead und R. A. Wells; J. A. Lewis und J. M. Griffiths; C. C. Miller und R. J. Magee; E. C. Martin; W. J. Frierson und J. W. Jones). Mit 1 Textabbildung	36

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Zur Schnellbestimmung von Kohlenstoff durch Verbrennung auf nassem Wege in biochemischem Material (J. A. Thorn und Ping Shu; B. D. van Slyke und J. Folch). Mit 1 Textabbildung.	41
Gemeinsame Bestimmung von Stickstoff und Wasserstoff in der organischen Mikroelementaranalyse (B. Wurzschnitt; W. Zimmermann)	42
Mikro- und Halbmikrobestimmung von Stickstoff nach Dumas (W. Kirsten). Mit 1 Textabbildung	43
Halogen-, Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelbestimmungen bei der Mikro- Elementaranalyse (W. Kirsten).	44
Fluorbestimmung in schwer zersetzlichen organischen Substanzen (R. Bel- cher und J. C. Tatlow; P. J. Elving und W. B. Ligett; M. Stacey, J. C. Tatlow und W. E. Massingham)	45

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Bestimmung von Ammoniak in Mischungen mit Methylaminen (J. L. Gove, H. Baum und E. L. Stanley; P. Leone)	46
Photometrische Bestimmung von Acetaldehyd (A. J. Naumov)	47
Trennung von Carbonylverbindungen von niedrigem Molekulargewicht (F. Šorm, M. Suchý und V. Herout)	47

Bestimmung von Kynurensäure (4-Oxychinolin-2-carbonsäure) und Xanthurensäure (4,8-Dioxychinolin-2-carbonsäure) (L. Musajo und D. Coppini; Besthorn)	47
Quantitative Bestimmung einfacher Vinyläther (M. S. Šostakovsky, E. N. Priležäeva und N. I. Uvarova)	48
Colorimetrische Tryptophanbestimmung (M. Staub und H. Bosshardt)	49

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Angaben zur Veraschung und Mineralisation (P. Navellier)	49
Kontrolle der mit Benzoesäure konservierten Lebensmittel (H. Hadorn) . . .	49
Bestimmung der Zuckerarten in diätetischen Nahrungsmitteln (H. Hadorn; F. Th. van Voorst; H. Hadorn und Th. v. Fellenberg)	50
Bestimmung von Maltose in Malzextrakten (H. Hadorn; F. Th. van Voorst; H. Hadorn und Th. v. Fellenberg; P. R. A. Maltha und F. Th. van Voorst) . .	51
Alkohol- und Extraktbestimmung von trockenen Weinen (P. Böhringer; W. Jilke; B. Wagner)	52
Nachweis von Apfelwein in Wein (G. Séris)	53
Colorimetrische Mikrobestimmung der Fuselalkohole bei Gärversuchen (S. Gierer und O. Hoffmann-Ostenhof)	53
Bestimmung von Milchsäure in vergorenen Getränken (E. Peynaud und Y. Charpentié; P. Jaulmes und P. Espezel)	55
Bestimmung von Diacetyl, Acetoin und 2,3-Butandiol in Weinbränden (E. Peynaud und M. Lafon)	55
Bestimmung der Peroxydzahl bei Olivenöl (J. M. Rodriguez de la Borbolla-y-Alcalá und R. Gutiérrez-G.-Quijano)	55
Antioxydantien (J. H. Mahon und R. A. Chapman; J. H. Mahon und R. A. Chapman; H. D. Gibbs; Sukhamoy Bhattacharya und U. P. Basu)	56
Mikrobestimmung von Blei in Mehl (H. V. Hart)	57
Bestimmung der schwefligen Säure in getrockneten weißen Kartoffeln (E. F. Potter und C. E. Hendel; A. N. Prater, C. M. Johnson, M. F. Pool und G. Mackinney)	58
Bestimmung der Brenzcatechin-Oxydase (M. Milner; M. Milner und M. R. Gould)	58
Carotinbestimmung in Alfalfa-Mehl (R. E. Silker, W. G. Schrenk und H. H. King; C. T. Pumpelly, H. L. Mitchell und R. E. Silker)	59
Die chemischen, physikalisch-chemischen und physikalischen Methoden der Sterilisation von Milch (M. Voiret)	59
Fettbestimmung nach GERBER in der Milch (G. Röder; G. Posthumus). . . .	60
Methoden der Fettbestimmung in der Milch (L. Radema und H. Mulder) . .	60
Bestimmung der Citronensäure in Milch (J. Sarudi)	61
Bestimmung der quaternären Ammoniumverbindungen in der Milch und im Wasser (J. Pien, J. M. Desiraut und Rochelle; M. E. Auerbach)	61
Bestimmung von DDT in Milch (M. S. Schechter, M. A. Pogorelskin und H. L. Haller; H. D. Mann und R. H. Carter; P. A. Clifford)	61

Bestimmung der Sterine in Eierkonserven und Teigwaren (H. Hadorn und R. Jungkunz; H. Riffart und H. Keller)	62
Glutaminsäurebestimmung in konzentrierten Bouillonpräparaten (A. Tardent und O. Högl).	62
Absorptions-Analyse im UV-Licht von Axerophthol (Vitamin A) (M. Vignau)	63
Untersuchungen der Vitamin A-Bestimmung (H. Chatain und M. Debodard)	63
Bestimmung der l-Ascorbinsäure und Dehydroascorbinsäure (J. Baraud; J. H. Ziegler und M. Locher).	63
Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Ascorbinsäure (V. Lucas)	64

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Literatur (K. Hinsberg und K. Lang; L. Hallmann)	64
Colorimetrisches Verfahren der Glucosebestimmung (M. Péronnet und J. Hugonnet)	65
Bestimmung kleiner Mengen Glucose im Blut (Carmela Lei Paredes).	65
Bestimmung von Glucose im Harn (G. Gianettasio)	65
Direkte colorimetrische Bestimmungsmethode von reduzierenden Zuckern (R. A. Fairbridge, K. J. Willis und R. G. Booth)	66
Schnelle Bestimmung des Glykogens in Geweben (B. J. van der Kleij; B. Mendel und P. L. Hoogland)	66
Eiweißbestimmung im Harn (A. Heyrovský und J. Sochorová; R. Levin und R. W. Brauer)	67
Berechnung der Plasma-Eiweißkonzentration (D. D. van Slyke, A. Hiller, R. A. Philips, P. B. Hamilton, V. P. Dole, R. M. Archibald und H. A. Eder).	67
Bestimmung kleiner Mengen Hämoglobin im Plasma oder Serum (F. T. Hunter, M. Grove-Rasmussen und L. Soutter)	68
Colorimetrische Bestimmung von Methaemoglobin (W. O. Cruz)	68
Bestimmung von Plasmal im Serum (F. Leupold)	69
Colorimetrische Bestimmung von Chloromycetin im Serum und Plasma (S. P. Bessmann und S. Stevens; A. C. Bratton und E. K. Marshall; A. J. Glazko, L. M. Wolf und W. A. Dill)	69
Bestimmung antibiotisch wirksamer Substanzen (O. Allemann)	69
Diazoreaktion von Histamin (G. Barac; E. Havinga, L. Seckles und Th. Strengers).	70
Bestimmung der Pyridin-Nucleotide im Blut (M. Schou; N. Levitas, J. Robinson, F. Rosen, J. W. Huff und W. A. Perlzweig)	70
α , β -ungesättigte Ketosteroide (G. Hoyer)	70
Anwendungen der Elektrophorese auf niedermolekulare Substanzen (R. M. Bock und R. A. Alberty)	70
Bestimmung von Calcium in biologischen Flüssigkeiten (I. J. Greenblatt und S. Hartman; G. Schwarzenbach u. Mitarb.)	71
Photometrische Bestimmung des Serumeisens (G. Hoyer).	71
Kohlenmonoxydbestimmung im Blut (J. W. Nicholas)	71

Bestimmung von Chlorid in biologischem Material (G. A. D. Hashwood und E. J. King; J. Sendroy; D. D. van Slyke und A. Hiller; E. J. King und D. S. Bain)	72
Mikrobestimmung von Jod im Plasma (J. W. Thomas, L. A. Shinn, H. G. Wiseman und L. A. Moore; A. Taurog und J. L. Chaikoff). Mit 1 Textabbildung	72
Bestimmung von eiweißgebundenem Jod (Bennie Zak, H. H. Willard, G. B. Myers und A. J. Boyle)	73
Mikrobestimmung der Fettsäuren im Blutserum (E. Kaiser und B. M. Kagan)	73
Colorimetrische Prüfung auf Diacylamide in biologischen Flüssigkeiten (J. B. Polya und P. L. Tardew; L. Lipmann und L. C. Tuttle)	74
Bestimmung nicht acetylierter p-Aminosalicylsäure im Blut (J. Lehmann; A. E. A. Werner; C. J. O. Morris)	74
Analyse von Mischungen von p-Aminosalicylsäure, Sulphetron und Sulfonamiden (E. I. Short)	74
Bestimmungsmethode von 4-Amino-5-jod-salicylsäure in Blut und Harn (M. Covello und A. Capone; M. Covello und A. Capone)	75
Bestimmung von DDT in tierischen Organen (N. Gandolfo)	75
Colorimetrische Bestimmungsmethode von Alkaloiden in Geweben (A. O. Gettler und I. Sunshine; B. B. Brodie und S. Udenfriend)	76
Bestimmungen von Pyramidon (Fr. Lohss und E. Kabllee)	77
Bestimmung von Propylthiouracil (R. A. McAllister)	77
Bestimmung des Gentisinsäurestoffwechsels (S. Roseman und A. Dorfman; J. Löwenthal)	77
Die Bestimmung von Trypsin und Trypsininhibitor (K. L. Burdon und R. L. Mudd)	78
Bestimmung des Adrenalingehaltes der Nebennieren (Naresh Chandra Ghosh, Chandicharan Deb und Sachchidanande Banerjee)	78
Bestimmung des Harnaminostickstoffes (R. N. Cacan, M. Goldberg und L. Loewe; J. A. Russel u. Mitarb.)	79
Bestimmung von Glycin (B. Alexander, G. Landwehr und A. M. Seligman; R. Kreuger; H. N. Christensen, Th. R. Riggs und N. E. Ray)	79
Spektrophotometrische Bestimmung der Aminosäuren (J. R. Spies und D. C. Chambers; P. A. Kober und K. Sugira)	80
Fluorometrische Bestimmung der Harnporphyrine (K. Weber; H. Fischer; R. Fikentscher; A. Vannotti und E. Neuhaus)	80
Bestimmung von Hexokinase und Phosphorhexokinase (E. C. Slater)	80

Redaktion abgeschlossen am 17. September 1952.

Eine maßanalytische Methode zur Bestimmung des Kaliums über das Kaliumtetraphenylborat.

Von

W. RÜDORFF und H. ZANNIER.

(Eingegangen am 4. August 1952.)

Über die gravimetrische Bestimmung des Kaliums mit dem von G. WITTIG und P. RAFF¹ dargestellten Natriumtetraphenylborat*, $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, als sehr schwer lösliches *Kaliumtetraphenylborat* ist in dieser Zeitschrift schon ausführlich berichtet worden². Der besondere Vorteil dieser eleganten Methode liegt vor allem darin, daß Natrium, Magnesium und Erdalkalien selbst in großen Mengen die Kaliumbestimmung nicht stören. Auch die konduktometrische Bestimmung des Kaliums mit $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ gibt ausgezeichnete Werte¹. Die mikrogravimetrische Bestimmung ist kürzlich von H. FLASCHKA³ ausgearbeitet worden.

In Ergänzung und Fortführung der im hiesigen Institut begonnenen Untersuchungen über etwa auftretende Störungen bei Gegenwart anderer Kationen haben wir festgestellt, daß die K-Bestimmung über das $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ aus schwach essigsaurer Lösung auch durch das Vorhandensein größerer Mengen von Al^{3+} und Cr^{3+} nicht beeinträchtigt wird. Bei Gegenwart von Fe^{3+} -Ionen fällt dagegen mit $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ ein dunkler, eisenhaltiger Niederschlag aus. Wahrscheinlich erfolgt in diesem Fall eine Zersetzung unter Bildung von Phenylborsäure, Benzol und Eisenhydroxyd**. Wird aber das Eisen durch Zugabe von NaF in den Fluorokomplex FeF_6^{3-} übergeführt, so tritt bei der nachfolgenden Kaliumbestimmung keine Störung mehr auf. *Es ist somit möglich, Kalium auch bei Anwesenheit der dreiwertigen Ionen Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} ohne die lästige Abtrennung und Umfällung der Hydroxyde mit $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ zu bestimmen.*

Ein gewisser Nachteil bei der Fällung des $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ bestand bisher darin, daß der Niederschlag, auch wenn er nach der Vorschrift von RAFF und BROTZ bei 70° aus schwach essigsaurer Lösung gefällt wird,

* Natriumtetraphenylborat wird unter dem Namen „*Kalignost*“ von der Fa. Heyl und Co., chem.-pharmazeutische Fabrik, Berlin-Steglitz, Werk Hildesheim, in den Handel gebracht.

** Vgl. ähnliche Reaktionen mit Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} und Ni^{2+} bei G. WITTIG und P. RAFF¹.

sich gelegentlich nur sehr langsam absetzt und schwer filtrierbar ist. Wir haben die Beobachtung gemacht, daß ein Zusatz von wenigen Tropfen einer verdünnten AlCl_3 -Lösung ein schnelles Absitzen und gutes Filtrieren des Niederschlages gewährleistet. Man kann den Niederschlag dann durch ein normales Papierfilter (SCHLEICHER und SCHÜLL. 595) abfiltrieren, was bei der nachfolgenden maßanalytischen Bestimmung von großem Vorteil ist.

In dem Bestreben, die Kaliumbestimmung über $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ noch weiter zu vereinfachen, haben wir nach einer einfachen maßanalytischen Methode gesucht. Versuche, das nicht zur Fällung verbrauchte $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ bromometrisch oder bromatometrisch zu bestimmen, führten nicht zum Ziele. Der Verbrauch an Brom hängt weitgehend von der zugesetzten Brommenge und von der Einwirkungsdauer ab und erreichte bei unseren Versuchen 3,3—4,8 Äqu. Mol $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$. Auch die jodometrische Bestimmung in wässriger Lösung gab schwankende Werte zwischen 3,3—4,1 Äqu./Mol $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$.

Erfolgreich war jedoch die Bestimmung des Tetraphenylboranions über das Silbersalz, $\text{Ag}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$. Während das Kaliumsalz in Wasser schwer löslich, in Aceton jedoch leicht löslich ist, ist das Silbersalz sowohl in Wasser als auch in Aceton schwer löslich*. Man kann daher aus der Lösung von $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ in Aceton das $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^{1-}$ genau wie Halogen-Ionen mit AgNO_3 -Lösung titrimetrisch bestimmen. Nach der Gleichung: $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^- + \text{Ag}^+ = \text{Ag}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ entspricht ein Äqu. Ag^+ einem Äqu. $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ und damit auch einem Äqu. K. Die Endpunktsbestimmung kann mit einem Adsorptionsindikator, z. B. Eosin erfolgen.

Bei dieser argentometrischen Bestimmung sind jedoch folgende Punkte zu beachten:

1. Die zur Lösung von $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ dienende Menge Aceton muß gering gehalten werden, weil sich sonst die Löslichkeit des Silbersalzes bemerkbar macht und zu niedrige Werte gibt, s. Tab. 1. Analyse Nr. 8. Für K-Mengen bis zu etwa 25 mg empfiehlt es sich, nicht mehr als 10 ml Aceton zur Lösung zu verwenden.

2. Die bei der Titration zugesetzte Menge Silbernitratlösung soll das Volumen der Acetonlösung nicht übersteigen, weil bei zu starker Verdünnung des Acetons aus dem Wasser-Acetongemisch $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ ausfallen kann, was dann auch zu Minusfehlern Anlaß gibt, s. Tab. 1, Analyse Nr. 9. Mengen bis zu etwa 25 mg K titriert man zweckmäßigerweise mit 0,05 n AgNO_3 -Lösung, größere Mengen mit 0,1 n Lösung.

* Das Silbersalz soll nach G. WITTIG und P. RAFF unbeständig sein, doch konnten wir innerhalb der Zeitdauer einer Titration in Gegenwart von Aceton keine merkliche Zersetzung beobachten.

3. Der Farbumschlag des Eosins ist, wenn in der Lösung als Anion nur $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ vorliegt, schlecht zu erkennen, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß das große $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ -Anion nur in geringerem Maße oder gar nicht von dem Silbersalz adsorbiert wird. Jedoch erhält man einen gut erkennbaren Farbumschlag, wenn man der Lösung vor der Titration eine bekannte Menge KBr- oder NaBr-Lösung zusetzt, wobei 1 ml vollauf genügt. Von der verbrauchten Menge AgNO_3 ist dann die zugesetzte Menge KBr in Abzug zu bringen.

Arbeitsvorschrift.

Die Kalium enthaltende Lösung wird mit einigen Tropfen einer etwa 0,2 n AlCl_3 -Lösung versetzt, durch Zugabe von verd. Essigsäure (bei neutraler Lösung) oder von Natriumacetat (bei saurer Lösung) auf pH 5–6 gebracht*, und bei 70° unter Umrühren langsam mit einer ca. 0,1 n wäßrigen Lösung von $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ versetzt, wobei ein anderthalbfacher Überschuß der Fällungslösung ausreicht. Bei Anwesenheit von Fe^{2+} wird vor der Fällung festes NaF bis zur Entfärbung der Lösung zugesetzt. Nach Erkalten wird der Niederschlag durch ein Papierfilter filtriert und mit schwach essigsaurem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat mit Ag^+ keine Trübung mehr gibt. Eine vollständige Entfernung des Niederschlages von den Wandungen des bei der Fällung benutzten Becherglases ist nicht notwendig, da der ausgewaschene Niederschlag samt Filter wieder in das Becherglas gegeben wird. Filter und Niederschlag werden mit ca. 10 ml Aceton p. a. für etwa je 25 mg K übergossen und der Niederschlag wird unter Umrühren vollständig in Lösung gebracht. Dann werden 5 ml 2 n Essigsäure, 1 ml 0,1 n KBr-Lösung und 2 Tropfen einer 1%igen Eosinlösung zugegeben und mit 0,05 n AgNO_3 -Lösung (bzw. 0,1 n Lösung bei mehr als 25 mg K-) bis zum Farbumschlag titriert. Gegen Ende der Titration ist das Filter in die Lösung mit einem Glasstab gut zu bewegen.

Von den verbrauchten ml AgNO_3 -Lösung ist die zugesetzte Menge KBr in Abzug zu bringen. 1 ml 0,1 n AgNO_3 -Lösung entspricht 3,9096 mg K.

Die Zeitdauer einer Bestimmung beträgt maximal 20–25 min, wobei die Zeit des Abkühlens schon mit eingerechnet ist.

Für die Bestimmung von Rubidium gelten die gleichen Bedingungen.¹

In der Tab. 1 sind die nach dieser Vorschrift an einer reinen KBr-Lösung durchgeführten Beleganalysen aufgeführt. Tab. 2 bringt die Werte von K-Bestimmungen in Gegenwart von Al^{3+} , Cr^{3+} und Fe^{3+} und Tab. 3 einige Bestimmungen an einer Rubidiumchloridlösung. Die Übereinstimmung zwischen den gegebenen und gefundenen Werten ist durchaus befriedigend. Auf die Ursachen der größeren Fehler bei den Analysen 8 und 9 ist oben schon hingewiesen worden.

Über die Ausschaltung des störenden Einflusses von anderen Schwermetallkationen auf die K-Bestimmung durch Komplexbildung sind Versuche im Gange.

Es sei schließlich noch erwähnt, daß auch die Bestimmung von N-haltigen Arzneistoffen, die nach O. E. SCHULZ und G. MAYER⁴ mit $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ gravimetrisch erfolgen kann, auf Grund von orientierenden

* In stärker saurer Lösung, etwa pH 3, tritt Zersetzung des $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ ein.

Versuchen nach unserer Methode gleichfalls bequem und schnell ausführbar sein dürfte. Arbeiten hierüber sind von anderer Seite im Gange.

Tabelle 1. *Beleganalysen an einer KBr-Lösung.*

Nr.	K ⁺ gegeb. mg	Gelöst in ml Aceton	Verbrauch ml 0,05 n AgNO ₃ - Lösung ^a	K ⁺ gefunden mg	Fehler	
					mg	%
1	7,82	10	4,00	7,82	0,0	0,0
2	7,82	10	3,95	7,82	— 0,10	— 1,3
3	19,55	10	9,95	19,45	— 0,10	— 0,5
4	19,55	10	10,00	19,55	0,0	0,0
5	19,55	10	10,00	19,55	0,0	0,0
6	19,55	10	9,95	19,45	— 0,10	— 0,5
7	19,55	10	10,00	19,55	0,0	0,0
8	19,55	20!	9,70	18,96	— 0,59	— 3,0!
9	39,09	15!	19,55	38,22	— 0,87	— 2,2!
10	39,09	20	20,05	39,20	+ 0,11	+ 0,3
11	39,09	15	9,95 ^b	38,90	— 0,19	— 0,5

^a Nach Abzug der für das zugesetzte KBr verbrauchten Menge.

^b 0,1 n AgNO₃-Lösung.

Tabelle 2. *Bestimmung von Kalium neben Al³⁺, Cr³⁺ und Fe³⁺.*

Nr.	K ⁺ gegeb. mg	Me ³⁺ mg	Verbrauch ml 0,05 n AgNO ₃ - Lösung	K ⁺ gefunden mg	Fehler	
					mg	%
12	11,73	83 Al ³⁺	6,00	11,73	0,0	0,0
13	11,73	248 „	5,98	11,68	— 0,05	— 0,4
14	11,73	412 „	5,90	11,54	— 0,19	— 1,6
15	11,73	17 Fe ³⁺	6,00	11,73	0,0	0,0
16	11,73	56 „	6,00	11,73	0,0	0,0
17	11,73	84 „	6,05	11,83	+ 0,10	+ 0,9
18	11,73	10 Cr ³⁺	5,95	11,63	— 0,10	— 0,9
19	11,73	35 „	6,00	11,73	0,0	0,0
20	11,73	50 „	6,05	11,83	+ 0,10	+ 0,9

Tabelle 3. *Rubidiumbestimmung aus einer RbCl-Lösung.*

Nr.	Rb ⁺ gegeb. mg	Gelöst in ml Aceton	Verbrauch ml 0,05 n AgNO ₃ - Lösung	Rb ⁺ gefunden mg	Fehler	
					mg	%
21	7,56	10	0,90	7,64	+ 0,08	+ 1,0
22	7,85	10	0,95	8,06	+ 0,21	+ 2,6
23	13,04	10	1,55	13,13	+ 0,09	+ 0,7

Zusammenfassung.

Es wird eine argentometrische Bestimmung des Kaliums über das Kaliumtetraphenylborat beschrieben, die auf der Löslichkeit des Kaliumsalzes und der Unlöslichkeit des Silbersalzes in Aceton beruht.

Die Bestimmung gibt auch in Gegenwart von Al^{3+} , Cr^{3+} und Fe^{3+} , bei letzterem nach Tarnung durch Fluorid, gute Werte und ist in kurzer Zeit auszuführen.

Wir danken Herrn Prof. WITTIG für die Unterstützung der Arbeit und der Fa. Heyl & Co., Hildesheim, für die Überlassung von Kalignost.

Literatur.

- ¹ WITTIG, G., u. P. RAFF: Liebigs Ann. **573**, 195 (1950). — ² RAFF, P., u. W. BROTZ: Diese Z. **133**, 241 (1951). — ³ FLASCHKA, H.: Diese Z. **136**, 99 (1952). — ⁴ SCHULZ, O. E., u. MAYER: Deutsche Apotheker Z. **21**, 358 (1952).

Prof. Dr. W. RÜDORFF, Tübingen, Wilhelmstraße 33.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie
der L. Eötvös-Universität, Budapest (Ungarn).

Beiträge zur titrimetrischen Borsäurebestimmung.

Von

E. SCHULEK und O. SZAKÁCS,

(Eingegangen am 20. Juni 1952.)

Vor mehreren Jahren haben E. SCHULEK und G. VASTAGH¹ Arbeiten über die Borsäurebestimmung veröffentlicht, die in der Literatur günstig aufgenommen wurden. Nach der in Vorschlag gebrachten Methode wird die zu untersuchende Substanz (borhaltiges Glas, Email, Mineralien, wie Turmalin usw.) nach entsprechendem alkalischem Aufschluß einer Destillation mittels konzentrierter Schwefelsäure und Methylalkohols unterworfen. Das Destillat wird mit wäßriger Kalilauge behandelt, dann durch Eindampfen von Methylalkohol befreit eingetrocknet, der Trockenrückstand mit wenig festem Kaliumhydroxyd geschmolzen. Die Schmelze wird mit wenig Wasser aufgenommen, gegen Methylrot (eventuell p-Äthoxychrysoidin) genau neutralisiert, die so freigemachte Borsäure durch Hinzugabe von entsprechender Menge Mannit verstärkt, endlich in Gegenwart von Phenolphthalein als Indicator, mit 0,1 oder 0,01 n Natronlauge titriert.

Diese Methode benutzten später E. SCHULEK und P. RÓZSA², als sie den Borsäuregehalt der Budapester Thermalquellen bestimmten. Bei diesen Bestimmungen wurde allerdings die Borsäure aus gewissen Gründen anstatt aus konzentrierter Schwefelsäure, aus einer 60%igen Zinkchlorid-Lösung abdestilliert.

Die zwar selten, aber hie und da doch beobachteten Unstimmigkeiten veranlaßten uns, die befolgte Methodik zu überprüfen. Obwohl die Destillationsversuche noch nicht endgültig abgeschlossen sind, halten wir es für angezeigt, die bisherigen, unerwarteten und überraschenden Erfahrungen mitzuteilen.

Tabelle 1*.

Einwaage an H ₃ BO ₃ mg	Zusätze			Verbraucht NaOH-Lösung		Borsäure gefunden		Verlust an Borsäure	
	KOH	Wasser	Methyl- alkohol	0,02 n	0,1 n	mg	in % der Einwaage	mg	in % der Einwaage
	mg	ml		ml					
12,39	112	0	100	5,87		7,26	58,5	5,13	41,5
12,41		4		7,27		8,99	72,4	3,42	27,6
12,41		14		8,34		10,31	83,1	2,10	16,9
12,37		22		9,04		11,18	90,4	1,19	9,6
12,41		34		9,27		11,46	92,3	0,95	7,7
12,37		42		9,40		11,63	94,0	0,74	6,0
12,41		54		9,49		11,74	94,6	0,67	5,4
12,37		62		9,60		11,87	96,0	0,50	4,0
12,41		74		9,62		11,90	95,9	0,51	4,1
12,37		82		9,76		12,07	97,6	0,30	2,4
12,41		94		9,69		11,99	96,6	0,42	3,4
12,37		102		9,79		12,11	97,9	0,26	2,1
12,37	122	9,83			12,16	98,3	0,21	1,7	
12,41	280	0	100	6,68		8,26	66,6	4,15	33,4
		7		8,34		10,31	83,1	2,10	16,9
		27		9,49		11,74	94,6	0,67	5,4
		47		9,74		12,05	97,1	0,36	2,9
		67		9,78		12,10	97,5	0,31	2,5
		87		9,94		12,29	99,1	0,12	0,9
		107		9,97		12,33	99,4	0,08	0,6
	107	10,01		12,38	99,8	0,03	0,2		
12,39	560	0	100	7,48		9,25	74,6	3,14	25,4
		20		9,76		12,07	97,4	0,32	2,6
		40		9,99		12,36	99,7	0,03	0,24
		60		10,01		12,38	99,9	0,01	0,08
		80		9,98		12,34	99,6	0,05	0,4
		100		9,99		12,36	99,8	0,03	0,24
12,41	280	7	50	9,85		12,18	98,3	0,23	1,7
		27		10,03		12,41	100,0		
		47		10,04		12,42	100,2		
		67		10,04		12,42	100,2		
12,39	280	25	150	8,34		10,31	83,2	2,08	16,8
		50		8,63		10,67	86,1	1,72	13,9
		75		9,59		11,86	95,7	0,53	4,3
		100		9,71		12,01	97,0	0,38	3,0
		125		9,77		12,08	97,5	0,31	2,5
		150		9,86		12,20	98,5	0,19	1,5
61,96	560	0	50		9,92	61,34	99,0	0,62	1,0
		20			9,95	61,53	99,3	0,43	0,7
		40			9,98	61,71	99,6	0,25	0,4

Tabelle 1* (Fortsetzung).

Einwaage an H ₃ BO ₃ mg	Zusätze			Verbraucht NaOH-Lösung		Borsäure gefunden		Verlust an Borsäure	
	KOH	Wasser	Methyl- alkohol	0,02 n	0,1 n	mg	in % der Einwaage	mg	in % der Einwaage
	mg	ml		ml					
61,96	560	0	100		9,63	59,55	96,1	2,43	3,9
		20			9,89	61,16	98,7	0,80	1,3
		40			9,96	61,59	99,4	0,37	0,6

Wird Borsäure mit Kalilauge, Wasser und Methylalkohol versetzt, in einer Silberschale verdampft bzw. eingetrocknet, dann nach der oben erwähnten Methode titrimetrisch gemessen, so kann die genau eingewogene Borsäuremenge nur dann wiedergefunden werden, wenn die Verhältnisse von Methylalkohol, Wasser, Kalilauge und Borsäure richtig gewählt wurden. Aber auch die absolute Menge des Methylalkohols scheint keine untergeordnete Rolle zu spielen.

Da nun bei der Borsäure-Destillation (1—60 mg H_3BO_3) sowohl im Makro- als auch im Mikroverfahren durchschnittlich 100 ml Methylalkohol verwendet werden, empfehlen wir, das Destillat in Anbetracht der in der Tab. 1 zusammengestellten Ergebnisse mit 5—10 ml n Kalilauge (H_3BO_3 , KOH in dem ungünstigsten Fall 1/10! Vgl. Spalte 1 und 2.) und 80—100 ml Wasser vermengt in einer Silberschale** einzudampfen. Der Rückstand wird mit möglichst wenig (0,5—1 g) Kaliumhydroxyd geschmolzen und weiter so behandelt, wie das in der Originalabhandlung angegeben wurde.

Bei unseren neuen Versuchen benutzten wir für die erste Neutralisation die übliche Methylrotlösung (eventuell p-Äthoxychrysoidinlösung), dann aber nach Hinzugabe der nötigen Menge Mannit eine 0,2%ige α -Naphtholphthaleinlösung statt der Phenolphthaleinlösung als Indicator.

Wir wollen es endlich nicht unerwähnt lassen, daß kein Borsäureverlust beobachtet werden konnte, wenn man bei Versuchen in gleicher Zusammensetzung wie in Tab. 1 statt Methylalkohol Aceton anwandte.

Literatur.

- ¹ SCHULEK, E., u. G. VASTAGH: Diese Z. **84**, 167 (1931); **87**, 165 (1931). —
² SCHULEK, E., u. P. RÓZSA: Magyar Hidrológiai Közlöny **27**, H. 5—8 (1947).

Prof. Dr. E. SCHULEK, Budapest VIII, Múzeum-körút 4/b.

* Die Borsäure wurde als Lösung von genau bekanntem Gehalt mit der angegebenen Menge KOH (auch in Lösung) und mit Wasser auf das in der 3. Spalte (Wasser) angegebene Volum ergänzt, oder — wenn nötig — eingedampft, dann mit der angegebenen Menge Methylalkohol versetzt.

** Alkalische Flüssigkeiten lösen unter Umständen beträchtliche Menge Borsäure aus dem Jenaer Glas!

Aus der Staatl. Landw. Versuchs- u. Forschungsanstalt Augustenberg in Baden.

Zur Bestimmung des Bors in Phosphaten mit Borax-Zusatz.

Von
P. VON POLHEIM.

(Eingegangen am 30. Juli 1952.)

Infolge der Erkenntnisse auf dem Gebiete der Mangelkrankheiten und Spurenelementdüngung sind verschiedene Industrien dazu übergegangen, boraxhaltige Düngemittel, vor allem Phosphate, in den Handel zu bringen. Die Frage der einfachen und zuverlässigen Bor-Bestimmung in derartigen Produkten hat seitdem an Bedeutung gewonnen. Neben dem seit langem bekannten Bor-Superphosphat werden heute auch andere Phosphate wie Bor-Rhenaniaphosphat und Bor-Röchlingphosphat hergestellt. Das Bor ist diesen Düngemitteln in Form von Borax beigemischt. Die im Schrifttum angegebenen Methoden zur Bor-Bestimmung sind außerordentlich zahlreich. Neben gewichtsanalytischen Methoden, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, sind es vor allem die Titrationsmethoden, die immer wieder Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen sind. Die heute gebräuchlichen Titrationsverfahren benutzen fast durchweg die Eigenschaft der Borsäure, mit mehrwertigen Alkoholen (z. B. Glycerin, Mannit usw.) stärkere komplexe Säuren zu bilden, die sich mit Natronlauge gegen Phenolphthalein titrieren lassen. Es sei hier auf die umfangreichen Arbeiten von KOLTHOFF¹ verwiesen.

Während die Titration reiner Boraxlösungen nach Zugabe von Mannit keine Schwierigkeiten bereitet, lassen sich phosphathaltige Borax-Lösungen, wie sie bei der Düngemittelanalyse häufig vorliegen, nicht ohne weiteres titrieren. Bei einer früheren Methode des Vereins Deutscher Düngerfabrikanten wurden Phosphorsäure, Eisenoxyd und Tonerde durch Zugabe von Eisenchlorid, Ammoniak und Ammoncarbonat ausgefällt und abfiltriert. Aus den phosphorsäurefreien Lösungen mußte dann das Ammoniak als gleichfalls bei der Titration der Borsäure störende Komponente beseitigt werden, was ein umständliches und zeitraubendes Eindampfen erforderte. Andere von KOLTHOFF¹ erwähnte Methoden benutzten zur Abtrennung der Phosphorsäure Eisen(III)-chlorid und Natronlauge bzw. Chlorkalcium in alkalischer Lösung. Demgegenüber bedeutete die Beobachtung von KOLTHOFF², daß sich die Borsäure in Gegenwart von Natriumcitrat ohne Ausfällen der Phosphorsäure titrieren läßt, eine wesentliche Vereinfachung. Die heute

vielfach gebräuchliche Titrationsmethode geht auf diese Beobachtung KOLTHOFFS zurück und hat gegenüber den früheren Methoden den Vorteil erheblicher Zeitersparnis. Ein Nachteil der Methode ist hingegen das oft schwierige Erkennen des Umschlagpunktes bei der Titration. Das Auftreten des „rosa Farbtönen“ ist unsicher zu erkennen, da der Farbumschlag in Gegenwart von Natriumcitrat unscharf ist und nicht von farblos auf rot, sondern — durch die Gegenwart von Methylorange — von gelb auf orangerot erfolgt.

LEDERLE hat deshalb schon in der Vorkriegszeit an unserer Anstalt eingehende, bisher unveröffentlichte Untersuchungen durchgeführt, die eine Verbesserung des Farbumschlags bei der Titration in Gegenwart von Natriumcitrat zum Ziel hatten. Zahlreiche weitere Versuche in den letzten Jahren, die unter Verwendung verschiedenartiger Indicatoren durchgeführt wurden, brachten in bezug auf einen deutlichen Farbumschlag keine zufriedenstellenden Ergebnisse.

Wir haben deshalb versucht, auf dem Wege des Abtrennens der bei der Titration störenden Stoffe (Phosphorsäure usw.) durch Ausfällen eine Arbeitsweise zu finden, die einerseits der bisher üblichen Methode mit Natriumcitrat hinsichtlich Schnelligkeit und Bequemlichkeit nicht nachsteht, andererseits aber einen leicht erkennbaren Farbumschlag gibt.

A. Bor-Superphosphat.

Bei unseren Untersuchungen gingen wir von einer Methode aus, die in der Industrie für die Bestimmung von Bor im Bor-Superphosphat verwendet wird, und bei der die Phosphorsäure durch Zugabe von Eisen(III)-chlorid Calciumcarbonat ausgefällt wird*. Eine ähnliche auf der Ausfällung der Sesquioxide mit Calciumcarbonat beruhende Methode stammt von WHERRY und CHAPIN³ und wird in der Silicat-analyse verwendet. Bei der „Industriemethode“ — wie sie im folgenden der Kürze halber genannt sein soll — wird die Phosphorsäure im Filtrat des Wasserauszeuges, das einen p_H -Wert von 3–4 hat, mit Eisenchlorid und Calciumcarbonat ausgefällt. Man gibt zu einem aliquoten Teil (entsprechend 2 g Substanz) 2 g Eisenchlorid und 2 g Calciumcarbonat, wartet einige Minuten, bis die Kohlensäureentwicklung im wesentlichen vorüber ist, schüttelt $\frac{1}{2}$ Stunde im Rotierapparat und filtriert. Dieses Filtrat ist frei von Phosphorsäure und Eisen und hat einen p_H -Wert von etwa 6,5. Wir versuchten, das zweimalige Filtrieren zu vermeiden und fällten die Phosphorsäure gleich in der Schüttelflasche vor dem ersten Filtrieren. Zu diesem Zweck wurden 5 g Substanz mit 250 ml Wasser in einer 500 ml-Flasche $\frac{1}{2}$ Stunde im Rotierapparat ausgeschüttelt, danach

* Die Methode wurde uns von einem Industrierwerk mitgeteilt und vom Verein Deutscher Düngerefabrikanten, Hamburg-Sasel, als Industriemethode bestätigt.

wurden Eisenchlorid und Calciumcarbonat zugegeben. Nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung wurde nochmals 10 Minuten geschüttelt. Dann wurde aufgefüllt und filtriert.

Das von Phosphorsäure und Eisen freie Filtrat wird nach der Industriemethode in einem Kölbchen aus borfreiem Thüringer Glas mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure zur Vertreibung der Kohlensäure 5 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten gibt man 2 Tropfen Methylrot und verdünnte Natronlauge bis zur Gelbfärbung zu und titriert dann nach Zugabe von Mannit und Phenolphthalein die Borsäure mit 0,1 n Natronlauge bis zum Auftreten des rosa Farbtönen.

Das Wegkochen der Kohlensäure ist für die sichere Titration unerlässlich, es genügen hierfür jedoch 2 Minuten lebhaftes Sieden. Die Flüchtigkeit der Borsäure mit Wasserdampf oder mit Salzsäure ist so gering, daß sie bei der hier zu besprechenden Makrotitration vernachlässigt werden kann. Vergleichsversuche zwischen Kochen am Rückflußkühler und Kochen über freier Flamme haben keine Unterschiede ergeben. Der Rückflußkühler ist also entbehrlich. Weiterhin ist die Verwendung von borfreiem Thüringer Glas nicht erforderlich. Wir haben sowohl mit diesem als auch mit Jenaer Geräteglas gearbeitet und keinerlei Unterschiede gefunden. Solange in saurer Lösung gekocht wird, ist ein die Ergebnisse störendes Herauslösen von Borsäure aus dem Glase nicht zu befürchten. Selbst die in alkalischer Lösung während so kurzer Kochdauer aus dem Glas herausgelösten Bormengen sind nur durch Mikrotitration zu erfassen. Die Titration der kohlensäurefreien Lösungen ist einwandfrei und befriedigt bezüglich der Schärfe des Farbumschlages von schwach gelb (Methylrot) nach rosa (Phenolphthalein) durchaus. Eine größere Anzahl von Modellversuchen, die wir mit handelsüblichen Superphosphaten ohne und mit Zusatz bekannter Mengen von Borax durchführten, ergab für diese Arbeitsweise einwandfreie Werte (s. Tab. 2). Da die zur Titration verwendete Natronlauge oft Kohlensäure enthält, ist es zu empfehlen, eine „Blindtitration“ vorzunehmen, indem man zu 100 ml destilliertem Wasser 3 Tropfen Salzsäure gibt, 2 Minuten kocht und nach Abkühlen wie angegeben titriert. Der hier gegebenenfalls ermittelte Blindwert ist bei der Berechnung des Boraxgehaltes aus dem Verbrauch an 0,1 n Natronlauge zu berücksichtigen. Ein Mehrverbrauch von 1—2 Tropfen 0,1 n Natronlauge kann auch bei der Titration boraxfreier Wasserauszüge von Phosphaten gelegentlich auftreten.

Die Arbeitsweise, die wir durch Abänderung und Vereinfachung aus der „Industriemethode“ für die Bestimmung der Borsäure im Bor-Superphosphat entwickelt haben, steht der Titration phosphorsäurehaltiger Lösungen in Gegenwart von Natriumcitrat an Schnelligkeit und Bequemlichkeit in der Handhabung kaum nach. Hinsichtlich der

Deutlichkeit des Farbumschlages und damit der Sicherheit der Titration ist diese Arbeitsweise jedoch der „Natriumcitratmethode“ zweifellos überlegen.

Die von uns vorgeschlagene Arbeitsweise hat folgenden Wortlaut:

Bestimmung der Borsäure im Bor-Superphosphat.

5 g Substanz werden mit 250 ml Wasser in einer 500 ml-Flasche $\frac{1}{2}$ Std ausgeschüttelt. Dann gibt man 50 ml Eisen(III)-chloridlösung und 5 g Calciumcarbonat zu, läßt 5 min stehen (Kohlensäureentwicklung) und schüttelt noch weitere 10 min im Rotierapparat. Man füllt auf und filtriert.

Vom Filtrat werden 100 ml (1 g Substanz) nach Zusatz von 3 Tropfen konzentrierter Salzsäure im 300 ml-ERLENMEYER-Kolben 2 min zum Vertreiben der Kohlensäure gekocht (Siedesteine). Nach dem Erkalten gibt man 2 Tropfen Methylrot zu und tropfenweise erst 0,5 n Natronlauge, dann 0,1 n Na⁺ronlauge bis zur Gelbfärbung. Dann wird nach Zusatz von 5 Tropfen Phenolphthaleinlösung (1%ig) und 1 g Mannit die Borsäure mit 0,1 n Natronlauge bis zum Auftreten des rosa Farbtones titriert. Die Färbung muß mindestens 1 min bestehen bleiben, andernfalls ist nochmaliger Zusatz von Mannit erforderlich.

Eisenchloridlösung: 100 g Eisenchlorid ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) werden in Wasser gelöst und auf 1 Liter aufgefüllt.

Calciumcarbonat, gefällt, D.A.B. 6.

B. Alkalische Bor-Phosphate.

Wenn man in boraxhaltigen alkalischen Glühphosphaten die Borsäurebestimmung nach der hier angeführten Arbeitsweise durchführen will, treten Schwierigkeiten auf. Die Filtrate beginnen nach einigem Stehen sich zu trüben. Der Umschlagpunkt bei der Titration ist unscharf und man bekommt mit Natronlauge eine Fällung von Eisenhydroxyd. Die Borsäurewerte werden dementsprechend zu hoch gefunden. Diese Erscheinungen treten besonders stark beim Bor-Röchlingphosphat auf, in geringerem Maße auch beim Bor-Rhenaniaphosphat. Auch beim Arbeiten nach der Industriemethode haben wir ähnliche Beobachtungen gemacht, wenn auch nicht in so ausgeprägter Form.

Das Vorhandensein von Eisen-Ionen im Filtrat ist nicht ohne weiteres verständlich. Der wäßrige Auszug von Rhenania- und Röchlingphosphat enthält kein Eisen. Die festgestellten Eisen-Ionen stammen also nicht aus der Substanz, sondern aus der zugegebenen Eisenchloridlösung. Wenn man 50 ml der 10%igen Eisenchloridlösung (5 g Eisenchlorid) in wäßriger Lösung mit 5 g Calciumcarbonat versetzt und schüttelt, so ist die Ausfällung des Eisens quantitativ. Auch in den Lösungen von Bor-Superphosphaten wird der nicht zur Fällung von Eisenphosphat verwendete Eisenüberschuß durch das überschüssige Calciumcarbonat restlos gefällt. In den wäßrigen Auszügen der alkalischen Phosphate läßt sich dagegen das Eisen durch Calciumcarbonat nicht vollständig ausfällen.

In der Annahme, daß entweder die Schütteldauer von 10 Minuten nach der Zugabe von Eisenchlorid und Calciumcarbonat oder die Menge des Calciumcarbonates für die Ausfällung des Eisens in den Lösungen der alkalischen Phosphate nicht ausreichend sein könnte, haben wir mit Bor-Röchlingphosphat folgenden Versuch (Tab. 1) durchgeführt:

5 g Substanz wurden mit 250 ml Wasser in einer 500 ml-Flasche $\frac{1}{2}$ Std ausgeschüttelt, danach wurden 50 ml FeCl_3 -Lösung (10%ig) und 5 g (bzw. 10 g) Calciumcarbonat zugegeben. Nach kurzem Stehenlassen wurde nochmals im Rotierapparat 10 min bis 2 Std geschüttelt (2. Ausschüttelung). Danach wurde aufgefüllt und filtriert. Im Filtrat ermittelte man den pH -Wert und prüfte qualitativ auf Eisen. (Der Eisengehalt wurde aus der Tiefe der Blaufärbung geschätzt, die ein Tropfen einer Lösung von Kaliumferricyanid — Kaliumferrocyanid in einem Teil des angesäuerten Filtrates hervorrief.)

Tabelle 1.

Nr.	CaCO_3 g	2. Ausschüttelung (min)	pH im Filtrat	Eisen im Filtrat
a	5	10	5,9	sehr stark
b ₁	5	30	5,9	mittelstark
c	5	60	6,2	++
d	5	120	6,2	+
e	10	10	5,8	sehr stark
f	10	30	5,8	mittelstark
g	10	60	5,9	++
h	10	120	6,0	+

Die Eisen-Fällungen in Nr. e—h waren im ganzen etwas schwächer als in Nr. a—d.

Aus dem Versuch ergibt sich, daß bei längerem Schütteln zwar die Ausfällung des Eisens vollständiger wird, doch enthalten auch nach zweistündigem Schütteln die Filtrate (Nr. d und Nr. h) noch deutliche Mengen von Eisen. Nach zweitägigem Stehen wurde der starke Niederschlag von Eisenhydroxyd abfiltriert, das klare Filtrat gab aber immer noch eine positive Eisen-Reaktion. Die Abscheidung des Eisens geht also nur sehr langsam vor sich. Zwar dürfte das Eisen bei noch längerer Schütteldauer schließlich so weitgehend ausgefällt werden, daß eine Störung der Titration nicht mehr eintritt, doch haben wir von diesbezüglichen Versuchen Abstand genommen, weil ein größerer Zeitaufwand den Wert der Methode beeinträchtigen würde. Die Menge des Calciumcarbonats im Verhältnis zum Eisenchlorid ist, wie der Versuch zeigt, ohne nennenswerten Einfluß auf die Ausfällung des Eisens.

Eine weitere Ursache für die unvollständige Ausfällung des Eisens könnte durch den pH -Wert gegeben sein, da Eisen unter gewissen Umständen zur Bildung kolloidaler Lösungen neigt. Wie der Versuch 1 zeigt, steigt der pH -Wert mit fortschreitender Eisen-Ausfällung von 5,9 auf 6,2 langsam an. Der niedere pH -Wert allein ist es aber nicht, der die Ausfällung des Eisens verhindert, denn im Falle des Bor-Super-

phosphates wird die saure Eisenchloridlösung zu der sauren Superphosphatlösung gegeben, die Eisen-Fällung ist dabei vollständig. Der p_H -Wert des eisenfreien Filtrates liegt im Falle des Superphosphates zwischen 6.3 und 6.5, also etwa bei dem gleichen p_H -Wert, der auch in den Lösungen der alkalischen Phosphate schließlich erreicht wird.

Es liegt danach die Vermutung nahe, daß die quantitative Fällung des Eisens durch andere im wäßrigen Auszug gelöste Stoffe verzögert wird. Diese Vermutung wird auch in folgender Weise gestützt: Bei dem weiter oben beschriebenen Versuch (Tab. 1, Nr. a) sind im Filtrat sehr starke Eisenmengen festgestellt worden. Wenn man für den gleichen Versuch anstelle von 5 g Röchlingphosphat nur 0.5 g verwendet, so ist bei gleicher Zugabe von Eisenchlorid und Calciumcarbonat das Filtrat eisenfrei. Die Menge der aus dem Phosphat gelösten Stoffe ist hier so gering, daß die Lösung reinem Wasser, in welchem die Eisen-Fällung quantitativ ist, weitgehend ähnelt.

Wenn wir die durch halbstündiges Ausschütteln von 10 g Substanz mit 500 ml H_2O erhaltenen klar filtrierten Auszüge von Bor-Rhenaniaphosphat und Bor-Röchlingphosphat mit überschüssiger Salzsäure versetzten und über Nacht stehen ließen, so trat beim Bor-Röchlingphosphat sehr bald eine deutliche Trübung ein, während der Auszug von Bor-Rhenaniaphosphat längere Zeit fast klar blieb. Diese Trübung beruht auf der allmählichen Abscheidung von Kieselsäure aus geringen Mengen von gelöstem Calciumsilicat. Es ist möglich, daß hier die Ursache für die unvollständige Ausfällung des Eisens zu suchen ist. Ein Versuch, die Fällung des Eisens durch Zusatz von Natriumchlorid zu beschleunigen, brachte keinen Erfolg. Ebenso wenig gelang die Fällung, wenn man die alkalischen Lösungen vor der Zugabe von Eisenchlorid und Calciumcarbonat mit verdünnter Salzsäure auf einen p_H -Wert von etwa 4 einstellte.

Wir versuchten, die Ursachen der bei der Borsäure-Titration in Lösungen alkalischer Phosphate auftretenden Schwierigkeiten festzustellen, weil wir glaubten, eine sichere und bequem durchführbare Arbeitsvorschrift finden zu können, die für die borhaltigen Phosphate allgemein brauchbar sein würde. Dies schien uns umso zweckmäßiger, da durch Abänderungen im Fabrikationsprozeß die Möglichkeit von Verschiebungen der Löslichkeitsgleichgewichte im wäßrigen Auszug der Phosphate jederzeit gegeben sein kann. Nachdem aber aus den dargelegten Gründen anzunehmen war, daß im Falle der alkalischen Phosphate die Kieselsäure mit einiger Wahrscheinlichkeit für das unsichere und unvollständige Ausfällen des Eisens verantwortlich zu machen ist, hielten wir es für richtiger, die Bor-Bestimmung in alkalischen Phosphaten den hier vorliegenden besonderen Verhältnissen anzupassen.

Wir gingen dabei von der Tatsache aus, daß die alkalischen Phosphate nur sehr geringe Mengen wasserlöslicher Phosphorsäure enthalten. Der Wasserauszug von *Bor-Rhenaniaphosphat* enthält nur etwa 0,2% Phosphorsäure. Diese muß zwar beseitigt werden, weil sie bei der Titration mit erfaßt würde, man braucht aber nur wenig Eisenchlorid, um eine vollständige Fällung herbeizuführen. Je größer das Verhältnis von Eisenchlorid zu Phosphorsäure in diesen alkalischen Lösungen ist, desto schwieriger ist die quantitative Fällung des Eisen-Überschusses. Bei *Bor-Rhenaniaphosphat* genügen zur Fällung der Phosphorsäure 8 ml Eisenchloridlösung und 1 g Calciumcarbonat.

Bestimmung der Borsäure im Bor-Rhenaniaphosphat.

5 g Substanz werden mit 250 ml Wasser in einer 500 ml-Flasche $\frac{1}{2}$ Std ausgeschüttelt. Dann gibt man 8 ml Eisenchloridlösung (10% ig) und 1 g Calciumcarbonat zu und schüttelt noch weitere 10 min im Rotierapparat. Man füllt auf und filtriert. Vom Filtrat werden 100 ml (1 g Substanz) nach der bei *Bor-Superphosphat* angegebenen Vorschrift weiter behandelt.

Die wäßrige Lösung des *Bor-Röchlingphosphates* enthält keine Phosphorsäure. Der Zusatz von Eisenchlorid und Calciumcarbonat kann daher hier unterbleiben. Das bedeutet eine wesentliche Vereinfachung der Borsäure-Bestimmung. Man braucht im wäßrigen Auszug lediglich die Kohlensäure zu entfernen und kann dann die Borsäure nach Zusatz von Mannit direkt titrieren. Der Umschlagpunkt ist sehr gut erkennbar.

Bestimmung der Borsäure im Bor-Röchlingphosphat.

10 g Substanz werden mit 500 ml Wasser $\frac{1}{2}$ Std ausgeschüttelt. Vom Filtrat werden 50 ml (1 g Substanz) im 300 ml-ERLENMEYER-Kolben nach Zusatz von 3 Tropfen konzentrierter HCl zum Vertreiben der Kohlensäure 2 min gekocht (Siedesteine). Die Titration erfolgt nach der für *Bor-Superphosphat* gegebenen Vorschrift.

Die für die verschiedenen Bor-Phosphate angegebenen Arbeitsvorschriften wurden in einer größeren Anzahl von Modellversuchen geprüft, von denen einige in der Tab. 2 angegeben sind.

Tabelle 2. *Borsäure-Bestimmung in wäßrigen Boraxlösungen und in Wasserauszügen verschiedener Phosphate mit Boraxzusatz.*

Art der Lösung	gefunden % Borax		
Boraxlösung 3% ig	2,96	2,99	3,00
Boraxlösung 5% ig	5,01	5,05	4,91
Boraxlösung 6% ig	6,06	6,03	5,99
Superphosphat + 3% Borax	3,00	3,00	2,96
Superphosphat + 5% Borax	5,01	5,01	4,93
Rhenaniaphosphat + 5% Borax . . .	5,01	4,96	4,96
Rhenaniaphosphat + 6% Borax . . .	6,01	6,06	5,96
Röchlingphosphat + 3% Borax . . .	3,05	3,00	3,00
Röchlingphosphat + 5% Borax . . .	5,01	4,96	4,96

Zusammenfassung.

1. Die für die Bor-Bestimmung im Bor-Superphosphat vielfach benutzte Titrationsmethode, bei der die störende Wirkung der Phosphorsäure durch Zusatz von Natriumcitrat ausgeschaltet wird, ist hinsichtlich der Erkennbarkeit des rosa Farbtones nicht befriedigend.

2. In Anlehnung an frühere Methoden und eine noch jetzt in der Industrie gebräuchliche Methode wurde für die Bor-Bestimmung im Bor-Superphosphat eine Arbeitsweise entwickelt, bei der die Phosphorsäure durch Ausfällen mit Eisenchlorid und Calciumcarbonat beseitigt wird. Diese Arbeitsweise ist der Titrationsmethode in Gegenwart von Natriumcitrat bezüglich der einwandfreien Erkennbarkeit des Farbumschlages und damit der Sicherheit des Arbeitens überlegen.

3. Bei der Bor-Bestimmung in Lösungen alkalischer Phosphate, denen Borax beigemischt ist (Bor-Rhenaniaphosphat und Bor-Röchlingphosphat), liegen andere Verhältnisse vor als in Lösungen von Bor-Superphosphaten. Es ist deshalb nicht möglich, die für Bor-Superphosphat als geeignet erkannte Arbeitsweise unverändert auf die alkalischen Phosphate anzuwenden. Mit einigen Abänderungen bzw. Vereinfachungen gelingt aber auch die Bor-Bestimmung im Bor-Rhenaniaphosphat und Bor-Röchlingphosphat. Auch diese Arbeitsweisen gestatten ein sicheres Erkennen des Umschlagpunktes bei der Titration.

Literatur.

¹ KOLTHOFF, I. M.: Die Maßanalyse, 2. Teil. Berlin: Springer 1928. — ² KOLTHOFF, I. M.: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **42**, 192 (1923). — ³ WHERRY, E. T., und W. H. CHAPIN: J. Amer. Chem. Soc. **30**, 1688 (1908) und LUNGE-BERL: Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., Bd. 2, 1031. Berlin: Springer 1922.

Dr. PETER VON POLHEIM, Augustenberg, Post Grötzingen, Baden.

Aus der Landw. Versuchsanstalt der Thomasphosphat-Erzeuger, Essen-Bredeney.

Colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure mit Vanadat-Molybdat.

(VM-Methode.)

Von

S. GERICKE und B. KURMIES.

(Eingegangen am 25. Juni 1952.)

Vor mehr als 40 Jahren erschien in der Chemiker-Zeitung eine Mitteilung von MISSON¹ über eine colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure im Stahl mit Hilfe von Ammonium-Vanadat und Ammonium-

Molybdat. Die Methode wurde von der Stahlindustrie weiter ausgearbeitet^{2, 3} und findet seitdem zur Bestimmung des Phosphors im Stahl in den Laboratorien unserer Stahlwerke Anwendung⁴. Es ist eigenartig, daß diese einfache, elegante und genaue Methode einem größeren Kreis kaum bekannt geworden ist und daher nur in wenigen Laboratorien gebraucht wird. Erst vor einigen Jahren hat man das Verfahren in Amerika wieder aufgegriffen, wo es durch die Arbeiten von KITSON und MELLON⁵ bekannt geworden ist; vor kurzem kam es dann als neuartig wieder zu uns zurück. Bei der Schnelligkeit, Einfachheit und nahezu universellen Anwendbarkeit, mit der die Methode arbeitet, verdient sie größere Beachtung als bisher, und es erscheint deshalb zweckmäßig, kurz unsere Erfahrungen darüber mitzuteilen.

Für die Bestimmung des Phosphorgehaltes im Stahl gilt folgende Vorschrift¹:

„Grundlage des Bestimmungsverfahrens: Gibt man zu einer Phosphorsäure enthaltenden salpetersauren Lösung in der Kälte Ammoniumvanadat und Ammoniummolybdat, so entsteht eine Orangegelbfärbung, welche mit der Phosphorsäuremenge verhältnismäßig ist. Durch Vergleich der Farbtiefe der Probelösung mit in gleicher Weise hergestellten Lösungen von Stahlproben mit bekannten Phosphorgehalten wird der Phosphorsäuregehalt ermittelt.“

Dieses einfache Verfahren kann grundsätzlich bei jeder anderen phosphathaltigen Lösung angewandt werden, wobei sich jedoch im einzelnen einige Änderungen und Vereinfachungen der ursprünglichen Vorschrift als zweckmäßig erwiesen haben. Die Methode hat den großen Vorteil, daß hiermit P_2O_5 -Mengen in der Größenordnung gemessen werden können, wie sie bei gravimetrischen Bestimmungen üblich und erforderlich sind. Damit besteht die Möglichkeit, die Gewichtsanalyse durch das viel schnellere und einfachere colorimetrische Verfahren zu ersetzen. Unter Berücksichtigung der Besonderheiten, die bei jeder Methode zu beachten sind, wird eine genaue Übereinstimmung mit der klassischen gravimetrischen Molybdänmethode nach v. LORENZ erreicht.

I. Ausführung der P_2O_5 -Bestimmung.

Von der neutralen oder schwachsauren Phosphatlösung wird eine Menge, die 0,25—6,0 mg P_2O_5 enthalten kann, in einen 100 ml-Kolben gebracht und mit 30 ml VM-Reagens versetzt. Dann wird mit Wasser aufgefüllt und umgeschüttelt, und bereits nach 5 min kann die Farblösung colorimetriert werden.

II. Reagenzien.

1. *Salpetersäure verdünnt 1:2*. 1 Vol. Teil Salpetersäure konz. + 2 Teile Wasser.
2. *0,25%ige Ammoniumvanadatlösung*. 2,5 g Ammoniumvanadat werden in etwa 500 ml siedendem Wasser gelöst, nach dem Erkalten wird mit 20 ml konz. Salpetersäure versetzt und mit Wasser zum Liter aufgefüllt.
3. *5%ige Ammoniummolybdatlösung*. 50 g Ammoniummolybdat p. A. werden in etwa 800 ml Wasser bei etwa 50° C gelöst, nach dem Abkühlen wird zum Liter aufgefüllt.
4. *VM-Reagens*. Salpetersäure, Vanadatlösung und Molybdatlösung werden in der angegebenen Reihenfolge im Verhältnis 1:1:1 gemischt.

III. Besonderheiten.

1. Das VM-Reagenz ist, in brauner Flasche aufbewahrt, praktisch unbegrenzt haltbar. Ein 14 Tage altes Gemisch war ohne Einfluß auf die Farbentwicklung. Bei der Anfärbung ist es gleichgültig, ob das Reagens zu einem Volumen der phosphathaltigen Lösung von 10, 20, 40 oder 60 ml gegeben wird.

2. Die Konzentration von 6 mg P_2O_5 in 100 ml soll möglichst nicht überschritten werden, da sonst die Farbmessung ungenau wird. Zu dunkle Farblösungen lassen sich ohne weiteres verdünnen, jedoch muß dazu eine Lösung verwendet werden, die 30 ml VM-Reagens in 100 ml enthält.

3. Die Farbintensität ist im Bereich einer Konzentration von 0,25 bis 10 mg P_2O_5 in 100 ml 5 Minuten nach Zusatz des VM-Reagenses voll entwickelt und bleibt für lange Zeit praktisch konstant, nach 8 Tagen konnten nur kleine Änderungen festgestellt werden. Es treten geringe Abweichungen auf, wenn die Messung bis zu 5 Stunden oder 20 Stunden nach der Anfärbung erfolgt. Wenn es daher auf besonders große Genauigkeit ankommt und das colorimetrische Verfahren die Gewichtsanalyse ersetzen soll, ist es erforderlich, daß auch diese geringen Differenzen ausgeschaltet werden. Es ist dann nur notwendig, daß für die Aufstellung der Eichkurve bzw. Tabelle die Farblösungen der Standardreihe innerhalb der ersten 5 Stunden und nach 20 Stunden gemessen und die so ermittelten Eichkurven entsprechend verwendet werden (vgl. IVb). Der Fehler der Reproduzierbarkeit der Anfärbungen bleibt stets unter 1% des Wertes.

4. Pyrophosphate geben mit dem VM-Reagens praktisch keine Färbung. Es muß daher insbesondere beim Eindampfen, Glühen und Veraschen von Substanzen, bei dem die Bildung von Pyrophosphat unvermeidlich ist, durch Kochen in Gegenwart von HNO_3 für die Umwandlung in Orthophosphat gesorgt werden. Die Geschwindigkeit der Umwandlung ist von der Säurekonzentration abhängig: in starker Säure ist sie nach kurzem Aufkochen vollständig.

5. Der Einfluß von Fremd-Ionen wurde im Bereich von 1–6 mg P_2O_5 in 100 ml nach 20 Stunden der Farbentwicklung geprüft.

a) Anionen.

Ohne Einfluß waren 2, 5 und 10 ml n HCl, n H_2SO_4 , n Essigsäure und n Trichloressigsäure. Citronensäure in einer Menge von 2 ml 2%iger Lösung veränderte das Ergebnis nicht, 5 und 10 ml dagegen zeigten schon beträchtliche Abweichungen durch Grünfärbung der Lösung. 2 ml n Oxalsäure beeinträchtigte das Ergebnis schwach, 5 ml verhinderten die Farbentwicklung vollständig; die Lösung blieb auch nach 20 Stunden farblos. Fluor verzögert die Farbentwicklung. Dies ist

Tabelle 1. *Einfluß der Kieselsäure.* Extinktionswerte nach verschiedenen Zeiten gemessen.

mg SiO_2	ohne P_2O_5			1 mg P_2O_5			3 mg P_2O_5			6 mg P_2O_5		
	nach 5 min	nach 30 min	nach 1 Std	nach 2 Std	nach 5 Std	nach 20 Std	nach 1 Std	nach 5 Std	nach 20 Std	nach 1 Std	nach 5 Std	nach 20 Std
0					0,162	0,163	0,164	0,483	0,485	0,488	0,945	0,958
1	0,000	0,004	0,008	0,015	0,028	0,055	0,170	0,185	0,170	0,488	0,952	0,969
5	0,008	0,027	0,043	0,067	0,112	0,200	0,200	0,253	0,498	0,522	0,948	0,969
10	0,017	0,053	0,081	0,122	0,193	0,300	0,233	0,320	0,540	0,608	0,954	1,007
20	0,043	0,105	0,150	0,210	0,302	0,395	0,425	0,527	0,581	0,672	0,960	1,038
							0,508	0,557	0,642	0,740	0,973	1,082

schon bei 20 mg F (als NaF) festzustellen. Bei Gegenwart von 200 mg F trat nach 1 Stunde noch keine Färbung auf. Infolge dieser Verzögerung durch Fluor kann erst nach 20 Stunden gemessen werden. Es bleiben dann 20 bis 200 mg F ohne Einfluß bei Gegenwart von 1 mg P_2O_5 in der Lösung; dagegen wurde der Fehler um so größer, je mehr P_2O_5 vorhanden war.

H_2O_2 darf nicht vorhanden sein, da es mit Vanadat eine rotbraune Färbung gibt.

b) Kationen.

Von den geprüften Kationen zeigten NH_4^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} und Al^{3+} in Form von Nitrat, Chlorid und Sulfat in einer Menge von 50, 100 und 200 mg bei P_2O_5 -Mengen von 1, 3 und 6 mg in 100 ml keine Veränderung der Farbtiefe, nur 200 mg als Sulfate störten. SO_4 -Ionen in derartigen Konzentrationen können generell zu geringen Abweichungen führen, doch kommen diese Mengen im Verhältnis zur Phosphorsäure nur sehr selten vor.

Bei den gefärbten Kationen Mn^{++} und Fe^{3+} ist der Einfluß, den 50, 100 und 200 mg Mangan als Chlorid zu jeweils 1, 3 und 6 mg P_2O_5 bewirken, merkbar, aber sehr gering (ca. 0,5%), da die Mangan(II)-chloridlösungen nur schwach gefärbt sind. Mangan in einer Menge von 200 mg als Sulfat bedingt einen etwas größeren Fehler, der bei 1 mg P_2O_5 3% und bei 3 und 6 mg P_2O_5 1% ausmacht; Mangan(II)-sulfat ist stärker gefärbt als Mangan(II)-chlorid.

Eisen stört bereits bei einer Menge von 10 mg; dabei sind außerdem gewisse Unterschiede vorhanden, je nachdem ob Eisen als Nitrat, Chlorid oder Sulfat vorliegt, da die verschiedenen Eisensalze bei gleicher Fe-Menge verschiedene Farbtiefe zeigen.

Chromate können durch ihre Eigenfarbe die Anfärbung mehr oder weniger stark beeinflussen und zu Fehlern führen. Der Einfluß

gefärbter Ionen kann aber durch geeignete Maßnahmen ausgeschaltet werden (vgl. IVc).

c) SiO_2 .

Wie bei allen P_2O_5 -Bestimmungen spielt die Kieselsäure auch bei der VM-Methode eine wichtige Rolle, die besonders beachtet werden muß. SiO_2 gibt mit dem VM-Reagens die gleiche Farbe wie P_2O_5 , so daß zu hohe Werte gefunden werden, jedoch verläuft die Farbbildung langsamer. Diese Erscheinung kann man sich in manchen Fällen zunutze machen und eine Abscheidung der Kieselsäure vermeiden, wenn weniger als 1 mg SiO_2 in 100 ml vorhanden ist und wenn schnell genug gearbeitet wird. So zeigte sich z. B. bei 1 mg SiO_2 nach 5 Minuten gemessen keine Störung, dann aber beginnt die Farbentwicklung durch SiO_2 und das Ergebnis wird fehlerhaft. Es ist daher grundsätzlich notwendig, die Kieselsäure abzuscheiden, wenn mehr als 1 mg in gelöster Form im Anfärbungsköltchen vorliegt. Dies gilt insbesondere bei Alkali-Auflösungen von Mineralien. Im übrigen sei darauf hingewiesen, daß sich Kieselsäure in Gegenwart von P_2O_5 anders verhält, als wenn sie allein vorliegt. Einzelheiten sind aus der Tabelle I zu entnehmen.

IV. Die Farbmessung.

a) Während bei der P-Bestimmung im Stahl ein einfacher visueller Vergleich mit entsprechenden Standardlösungen genügt, ist für genaue Messungen die Benutzung eines Colorimeters unvermeidlich. Wir haben mit dem Photometer „Eppendorf“ die besten Erfahrungen gemacht, das sich besonders durch einen geeichten Spannungsteiler mit Stufenschalter auszeichnet. Dadurch ist eine Erweiterung des Meßbereiches gegeben, d. h. es können auch Extinktionswerte, die sonst schwierig feststellbar sind, genau abgelesen werden. Als am besten geeignetes FarbfILTER hat sich von den zu diesem Colorimeter gehörenden Filtern das mit einer Wellenlänge von 436 m μ erwiesen bei Messungen in Küvetten von 10 mm Schichtdicke.

Zwischen der P_2O_5 -Menge und der Intensität der Farblösungen besteht eine nahezu lineare Beziehung, wenn man die Extinktion und nicht die Durchlässigkeit mißt. Es trifft hier praktisch das LAMBERT-BEERSche Gesetz zu. Die Durchlässigkeit D in % ist:

$$D = \frac{I}{I_0} = \frac{\text{Lichtstrom mit Meßprobe}}{\text{Lichtstrom ohne Meßprobe}}$$

und die Extinktion

$$E = \log \frac{I_0}{I}.$$

Für die Meßreihe von 0,25—6 mg P_2O_5 in 100 ml wurden, gemessen 20 Stunden nach Anfärbung, folgende Extinktionswerte abgelesen:

Tabelle 2.

Extinktionswerte P_2O_5 -haltiger, mit Vanadat-Molybdat angefarbter Lösungen.

mg P_2O_5 in 100 ml	Extinktionswerte	Extinktionswerte bezogen auf 1 mg P_2O_5
0,25	0,041	0,164
0,50	0,082	0,164
1,00	0,164	0,164
2,00	0,326	0,163
3,00	0,486	0,161
4,00	0,645	0,161
5,00	0,803	0,160
6,00	0,956	0,159

Die auf 1 mg P_2O_5 bezogenen Extinktionswerte zeigen, daß das LAMBERT-BEERSsche Gesetz fast genau zutrifft. Das gilt auch noch für Mengen bis zu 10 mg P_2O_5 , doch sollten so große Mengen nicht mehr gemessen werden, da dann die Extinktionswerte so hoch werden, daß unvermeidliche Ablesefehler zu stark ins Gewicht fallen, wie an einem Beispiel erläutert werden soll. 0—6 mg P_2O_5 ergeben eine Extinktion von 0—0,96, das entspricht einem Skalenausschlag von 0—135 mm bei einer ganzen Länge der Skala von 150 mm. 10 mg P_2O_5 ergeben bei einer Extinktion von 1,60 einen Skalenausschlag von 149 mm, also nur 14 mm mehr. Im Bereich der Extinktion 0,300 bedingt ein Ablesefehler von 0,5 mm eine Differenz von rd. 1% des Wertes und im Bereich von 1,500 macht der gleiche Ablesefehler rd. 3% des Wertes aus. Nun ist es durch die besondere Ausstattung des Photometers „EPENDORF“ mittels der Stufenschaltung möglich, bei höheren Extinktionswerten die Lichtmarke in einen genau ablesbaren Skalenbereich zurückzuschalten, doch beginnt bei sehr hohen Extinktionswerten nach Zurückschaltung die Lichtmarke unruhig zu werden.

b) Zur Messung der Analysenlösungen ist die Aufstellung einer Eichkurve bzw. einer Tabelle an Hand bekannter P_2O_5 -Lösungen notwendig:

1,917 g KH_2PO_4 werden mit Wasser zum Liter gelöst. Hiervon wird durch Verdünnen eine Standardreihe hergestellt, die in 20 ml 0,25, 0,50, 1,00, 2,00, 3,00, 4,00, 5,00 und 6,00 mg P_2O_5 enthält. Zur Herstellung der Farblösungen werden je 20 ml der Standardlösungen in 100 ml Kolben pipettiert und mit 30 ml VM-Reagens versetzt, dann wird mit Wasser zur Marke aufgefüllt. In der gleichen Weise wird eine Blindlösung zur Einstellung des Nullpunktes am Colorimeter angesetzt. Die Messung der Extinktionswerte erfolgt mit den gleichen Farblösungen zweckmäßig nach etwa 1 Std und am nächsten Tag. Man erhält so zwei Extinktionsreihen, die für die Auswertung der Analysenmessungen entsprechend angewandt werden, da, wie schon angegeben, die Intensität der Farblösungen bis zu etwa 5 Std konstant und nach 20 Std etwa 2% höher ist. Für die Messung der angegebenen Standardreihe von 0,25—6,00 mg P_2O_5 in 100 ml ist das FarbfILTER 436 m μ bei einer Küvette von 10 mm Schichtdicke am besten geeignet. Zur Aufstellung der Eichkurve werden die Extinktionswerte wie üblich in Abhängigkeit von der P_2O_5 -Menge in ein Koordinatensystem eingetragen. Zweckmäßiger ist aber immer die Aufstellung einer Wertetabelle. Die Beziehung zwischen P_2O_5 -Menge und Extinktion ist nicht ganz genau geradlinig, es ist aber ausreichend, wenn zwischen zwei der angegebenen Meßpunkte geradlinig interpoliert wird. Man liest dazu nicht die Werte aus der Eichkurve ab, sondern berechnet in Abständen von 0,002 für die Extinktion zwischen je zwei Meßpunkten die dazugehörigen P_2O_5 -Mengen. Eine rechnerische Ermittlung der

Wertetabelle in Abhängigkeit von der Extinktion ist auch dort möglich, wo nur die Durchlässigkeit in Prozent an einer linearen Skala mit 100er Teilung abgelesen werden kann, auf Grund der Beziehung $E = \log \frac{100}{D}$ (D = Durchlässigkeit der Farblösung in Prozent).

c) Zu jeder Meßreihe ist eine mit der gleichen Menge VM-Reagens versehene Blindlösung anzusetzen, die jeweils zur Einstellung und Kontrolle des Nullpunktes am Colorimeter dient. Sind die Untersuchungslösungen durch Fremd-Ionen gefärbt, so läßt sich der Fehler leicht dadurch ausschalten, daß entweder die zu untersuchende gefärbte Lösung zur Einstellung des Nullpunktes der Extinktion am Meßgerät benutzt wird oder die Extinktion der Eigenfarbe gegen die normale Blindlösung gemessen und von dem eigentlichen Meßwert in Abzug gebracht wird. In beiden Fällen werden zwei gleiche aliquote Teile der Untersuchungslösung abgemessen. In den einen Kolben kommen dann zur Anfärbung der Phosphorsäure 30 ml VM-Reagens (II, 4) und in den anderen je 10 ml Salpetersäure (II, 1) und Vanadatlösung (II, 2). Beide Lösungen werden gegen die Blindlösung gemessen. Der Extinktionswert der zweiten Lösung ist durch die Eigenfarbe der Lösung bedingt und wird von dem Wert der ersten abgezogen (Tab. 3).

Tabelle 3. *Colorimetrische Messung P_2O_5 -haltiger Lösungen mit Eigenfarbe.*

Zusatz	gemessen gegen	Extinktionswerte				
		für 1 mg P_2O_5	für 3 mg P_2O_5	der durch Bichromat bedingten Eigenfarbe der Lösung	Diff. 3—5	Diff. 4—5
1	2	3	4	5	6	7
ohne	Blindlösung	0,162	0,480			
Bichromatmenge a	Blindlösung	0,182	0,499	0,018	0,164	0,481
Bichromatmenge b	Blindlösung	0,204	0,521	0,041	0,163	0,480
Bichromatmenge c	Blindlösung	0,248	0,566	0,085	0,163	0,481
Bichromatmenge d	Blindlösung	0,347	0,663	0,185	0,162	0,478

Zusammenfassung.

Es wird das colorimetrische Verfahren für die Bestimmung der Phosphorsäure mit Vanadat-Molybdat (VM-Methode) beschrieben, das gegenüber den anderen Methoden den Vorteil größerer Schnelligkeit und Einfachheit besitzt. Die Methode ist infolge großer Ersparnis an Reagenzien (Molybdän) und Arbeit besonders vorteilhaft und kann die Gewichtsanalyse bei Beachtung ihrer Besonderheiten ersetzen. Der Genauigkeitsgrad ist der gleiche wie derjenige der gravimetrischen Molybdatmethode nach v. LORENZ. Ein weiterer Vorteil ist die Möglichkeit, die P-Bestimmung in Bereichen stärkerer P-Konzentrationen vorzunehmen, als es die colorimetrischen Methoden im allgemeinen zulassen, so daß auch Substanzen mit hohem P_2O_5 -Gehalt mit der notwendigen Genauigkeit untersucht werden können.

Literatur.

- ¹ MISSON, G.: Chemiker Ztg. **32**, 663 (1908); vgl. diese Z. **56**, 402 (1917). —
² SCHRÖDER, R.: Stahl u. Eisen **29**, 1158 (1909); vgl. diese Z. **56**, 403 (1917). —
³ SCHRÖDER, R.: Stahl u. Eisen **38**, 316 (1918); vgl. diese Z. **59**, 253 (1920). —
⁴ Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium, Bd. 2, 1941. Verlag: Stahleisen.
Düsseldorf. — ⁵ KITSON, R. E., u. M. G. MELLON: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **16**,
379 (1944); vgl. diese Z. **129**, 440 (1949).

Dr. S. GERICKE, Essen-Bredeney, Prinz Adolf-Straße 2.

Aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Szeged (Ungarn).

Neue maßanalytische Methode zur Bestimmung von Alkali-carbonaten und Alkalihydrogencarbonaten nebeneinander.

Von

D. KÖSZEGI und E. SALGÓ.

(Eingegangen am 27. Mai 1952.)

Die Bestimmung der Carbonate und Hydrogencarbonate der Alkalien nebeneinander ist eine ziemlich seltene Aufgabe der analytischen Praxis. Im vergangenen Jahre wurde von uns eine Solvay-Soda untersucht, die viel Natriumhydrogencarbonat enthielt, wiewohl die wasserfreie Soda in der Regel kein Bicarbonat zu enthalten pflegt. Die Fachwerke der chemisch-technischen Analyse weisen aber darauf hin, daß unter gewissen Umständen auch die Solvay-Soda Bicarbonat enthalten kann. So bemerken z. B. BERL-LUNGE¹ unter Berufung auf BÖCKMANN, daß die Ammoniaksoda in geringer Menge Bicarbonat enthält, wenn bei ihrer Herstellung das Calcinieren nicht mit der nötigen Sorgfalt ausgeführt wurde.

Die durch uns untersuchte Ammoniaksoda hatte folgende Zusammensetzung:

Na ₂ CO ₃	52,57%
NaHCO ₃	29,06%
NaCl	0,36%
Wasser	17,61%
Summe:	<u>99,60%</u>

Die Analysenergebnisse wurden durch gewichtsanalytische Bestimmung der Kohlensäure nach FRESSENIUS-CLASSEN² erhalten und sind daher durchaus richtig. Diese Methode wurde deswegen gewählt, weil wir nach den beiden einfacheren maßanalytischen Methoden von CL. WINKLER und WARDER³ vollkommen widersprechende Ergebnisse erhalten hatten.

Wie bekannt, ist CL. WINKLERS Methode umständlich und ungenau. Die den Bariumcarbonatniederschlag enthaltende Lösung darf nur

langsam titriert werden, damit die zufließende Säure den Niederschlag nicht angreift. Das Resultat kann aber auch so nicht genau sein, da nach Versuchen von M. LE BLANC und K. NOVOTNY⁴ das Bariumcarbonat merkliche Mengen an Hydroxyd einschließt. Es wird also bei der Rücktitration ein kleinerer Laugenüberschuß bestimmt und hiermit ein höherer Bicarbonatgehalt vorgetäuscht. Der aus der Differenz berechnete Carbonatgehalt wird dadurch natürlich zu niedrig gefunden.

Der Fehler der WARDERSchen Methode liegt bei der Titration von Carbonat bis Bicarbonat in der Unschärfe des Phenolphthaleinumschlages zufolge der Hydrolyse des Bicarbonats. Deswegen schlägt KOLTHOFF⁵ vor, eine mit Phenolphthalein gefärbte Bicarbonatlösung als Vergleichslösung zu verwenden und bemerkt, daß ohne diese Vergleichslösung die Ergebnisse auch um 5%, fehlerhaft ausfallen können. F. W. KÜSTER⁶ empfiehlt zur Zurückdrängung der Hydrolyse einen Zusatz an Natriumchlorid.

Die Anwendung der Vergleichslösung führte bei unseren Versuchen zu keinen befriedigenden Ergebnissen. Bei der WARDERSchen Methode ist der Grund darin zu erkennen, daß die Phenolphthaleinfarbe der Hydrogencarbonatlösung während des Versuches an Tiefe zunimmt. Soll der Versuch unter Zugabe von Natriumchlorid ausgeführt werden, so ist selbstverständlich dieselbe Kochsalzmenge auch der Vergleichslösung zuzugeben. Diese Natriumchloridmenge (9 g) drängt aber die Hydrolyse des Bicarbonats so weit zurück, daß die Phenolphthaleinfarbe nicht mehr wahrnehmbar ist, insbesondere bei künstlicher Beleuchtung.

Diese Erfahrungen veranlaßten uns zur kritischen Behandlung der beiden Methoden, wobei gleichzeitig die Ausarbeitung einer verlässlichen Methode auf folgende Art versucht wurde:

Das Alkalicarbonat wird durch Titration mit n oder $0,1\ n$ Bariumchloridlösung bei Gegenwart von Phenolphthalein bestimmt, wobei Bariumcarbonat gefällt und der Endpunkt an der Entfärbung der Lösung erkannt wird. Das hierzu verbrauchte Volumen der Maßlösung entspricht dem Carbonatgehalt. Der noch unverändert vorhandene Bicarbonatgehalt kann entweder durch Ermittlung der Gesamtalkalität in einer besonderen Einwaage berechnet werden, oder in der Weise, daß man die mit Bariumchlorid austitrierte Lösung mit eingestellter Säure im Überschuß versetzt und den Säureüberschuß mit carbonatfreier Lauge zurücktitriert.

Wie Tab. 1 erkennen läßt, liefert das Verfahren richtige Resultate.

Die praktische Ausführung der Bestimmung, zu der sowohl normale als auch zehntelnormale Maßlösungen verwendbar sind, gestaltet sich wie folgt:

Die Einwaage soll bei Bestimmungen mit n Maßlösungen 1,5–2 g, bei Anwendung von $0,1\ n$ Lösungen 0,2–0,3 g betragen, wobei die maßanalytische

Tabelle I,

Nr.	Zusammensetzung	Einwaage g		Gefunden nach CL. WINKLER %	Abweichung %		Gefunden nach WARDER %	Abweichung %		Nach den Verfassern %	Abweichung %					
		Zum Verfahren von			Na_2CO_3 oder K_2CO_3	NaHCO_3 oder KHCO_3		Na_2CO_3 oder K_2CO_3	NaHCO_3 oder KHCO_3							
		(L. WINK- LER	den Ver- fahren													
<i>Bestimmung von Na_2CO_3 und NaHCO_3 nebeneinander mit n Lösungen.</i>																
1	Na_2CO_3 49,90% NaHCO_3 50,00%	1,0422	0,9896	53,60	45,96	+3,70	-4,04	47,20	40,65	-2,70	-9,35	49,50	49,44	0,40	-0,56	
2	Na_2CO_3 24,95% NaHCO_3 75,00%	1,0684	1,1410	0,9654	31,00	68,94	+6,05	-6,06	20,00	81,86	-4,95	+6,86	25,50	74,37	+0,55	-0,63
3	Na_2CO_3 74,85% NaHCO_3 25,00%	1,0608	0,9560	1,0018	70,05	31,54	-4,80	+6,54	80,19	19,89	+5,34	5,11	74,25	25,49	-0,60	+0,49
<i>Bestimmung von Na_2CO_3 und NaHCO_3 nebeneinander mit 0,1 n Lösungen.</i>																
4	Na_2CO_3 49,90% NaHCO_3 50,00%	0,2160	0,2186	0,2228	49,66	51,35	-0,34	+1,35	54,35	40,93	+4,35	-9,07	50,12	49,62	+0,22	-0,38
5	Na_2CO_3 24,95% NaHCO_3 75,00%	0,3004	0,2526	0,1920	26,50	74,74	+1,50	-0,26	31,35	66,23	+6,35	-8,77	25,25	75,28	+0,30	+0,28
6	Na_2CO_3 74,85% NaHCO_3 25,00%	0,2500	0,2440	0,2342	73,10	27,26	1,90	+2,26	79,40	19,10	+4,40	6,90	75,25	24,37	+0,40	-0,64
<i>Bestimmung von K_2CO_3 und KHCO_3 nebeneinander mit 0,1 n Lösungen.</i>																
7	K_2CO_3 41,00% KHCO_3 50,00%	0,2179	0,2265	0,1382	35,85	57,97	-5,15	+7,95	47,51	40,78	+6,51	-9,22	41,25	49,97	+0,25	-0,03
8	K_2CO_3 20,50% KHCO_3 75,00%	0,1534	0,2042	0,1466	18,45	77,57	-2,05	+2,57	23,15	72,82	+2,65	-2,18	20,25	75,32	-0,25	+0,32
9	K_2CO_3 61,50% KHCO_3 25,00%	0,1348	0,2142	0,1482	57,95	27,95	-3,55	+2,95	63,17	23,70	-1,67	-1,30	61,00	25,72	-0,50	+0,72

* Die von Lukovác entstammende Solvay-Soda enthält ungewöhnlich viel NaHCO_3 , offenbar als Folge ungenügender (alkalischer) Hitze.

Bestimmung mit der Bariumchlorid-Maßlösung im ersten Falle ohne Anwendung von Natriumchlorid, im letzten Falle unter Anwendung von 5 g Natriumchlorid auszuführen ist. Die mit Phenolphthalein versetzte Lösung wird bei Raumtemperatur möglichst schnell auf vollkommen farblos titriert. Die austitrierte Lösung samt Niederschlag wird alsdann mit einer gemessenen Menge eingestellter Salzsäure versetzt, wodurch das Bariumcarbonat gelöst und das noch vorhandene Hydrogencarbonat zersetzt werden. Der Säureüberschuß wird schließlich mit carbonatfreier Lauge gegen Methylorange bestimmt. Das verbrauchte Volumen der Bariumchlorid-Lösung (a ml) entspricht dem Carbonatgehalt, das der verbrauchten Säurelösung dem Gesamtgehalt der Lösung an Carbonat + Hydrogencarbonat. Aus der Differenz $b-a$ berechnet sich der Hydrogencarbonatgehalt.

Die zugehörigen Umrechnungsfaktoren sind:

$$1 \text{ ml } 0,1 \text{ n Na}_2\text{CO}_3 = 5,3007 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3 \quad (\log f. = 0,72430)$$

$$1 \text{ ml } 0,1 \text{ n NaHCO}_3 = 8,4015 \text{ mg NaHCO}_3 \quad (\log f. = 0,92436)$$

$$1 \text{ ml } 0,1 \text{ n K}_2\text{CO}_3 = 6,9101 \text{ mg K}_2\text{CO}_3 \quad (\log f. = 0,83949)$$

$$1 \text{ ml } 0,1 \text{ n KHCO}_3 = 10,0114 \text{ mg KHCO}_3 \quad (\log f. = 1,00049)$$

In Tab. 1 sind auch die Untersuchungsergebnisse der schon eingangs erwähnten Solvay-Soda angegeben. Die nach unserer Methode unter Anwendung von 0,1 n Maßlösungen erhaltenen Werte stimmen mit denen des gewichtsanalytischen Verfahrens sehr gut überein.

Bei Anwendung unserer Methode kann sich noch die Frage erheben, inwieweit die Ergebnisse durch die mit Barium fällbaren anderen Lösungsgenossen beeinflusst wird. Ein maßgebender Sulfatgehalt wird besonders bestimmt und der entsprechende Betrag der hierzu verbrauchten Bariumchlorid-Lösung in Abzug gestellt. Die Anwesenheit von Phosphat und Borat ist in Carbonat-Bicarbonatgemengen unwahrscheinlich.

Zusammenfassung.

Es wird ein neues Verfahren für die Bestimmung der Alkalicarbonate und Bicarbonate nebeneinander angegeben.

Die Verfasser beabsichtigen mit ihrer Arbeit die beiden älteren und ungenügend genauen Methoden von CL. WINKLER und WARDER durch ihr neues Verfahren zu ersetzen.

Der Carbonatgehalt wird durch Titrieren mit einer n oder 0,1 n Bariumchlorid-Lösung unter Anwendung von Phenolphthalein bestimmt. Anschließend bestimmt man den Bicarbonatgehalt durch Zugabe einer gemessenen Menge eingestellter Salzsäure im Überschuß und Zurücktitrieren der nichtverbrauchten Säure mit carbonatfreier Lauge. Aus der Differenz der beiden Titrationsergebnisse wird der Bicarbonatgehalt berechnet. Der Bicarbonatgehalt kann auch in einer besonderen Einwaage aus dem Säureverbrauch der unmittelbar bestimmten Gesamtalkalität berechnet werden.

Alle Bestimmungen sind bei Raumtemperatur und bei Anwendung von 0,1 n Maßlösungen unter Zugabe von 5 g Natriumchlorid auszuführen.

Literatur.

¹ BERL-LUNGE: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. II/1, S. 753. — ² CLASSEN: Ausgewählte Methoden d. analyt. Chemie, II. Bd., S. 653–656. — ³ ERDEY, L.: Tértfogatos analizis, S. 100. — ⁴ LE BLANC, M., u. K. NOVOTNY: Z. anorg. Chem. **51**, 188 (1906); **53**, 344 (1907); diese Z. **79**, 242 (1929). — ⁵ KOLTHOFF, I. M.: Die Maßanalyse, II. Bd., S. 135 (1928). — ⁶ KÜSTER, F. W.: Z. anorg. Chem. **13**, 142 (1896).

Prof. Dr. D. KÖSZEGI, Szeged, Dóm-tér 2/c (Ungarn).

Aus der Chemischen Abteilung des ehemaligen Instituts Robert Koch.

Ein Schnellverfahren zur Ermittlung des Arsengehalts von Traubenmost und anderen Fruchtsäften.

Von

GEORG LOCKEMANN.

(Eingegangen am 20. Juni 1952.)

A. Allgemeines.

Die Bestimmung des Arsengehalts von Traubenmost und anderen Fruchtsäften spielt in der neueren Zeit deshalb eine größere Rolle, weil vielfach arsenhaltige Mittel zur Schädlingsbekämpfung angewendet werden. Eine genaue Arsenbestimmung nach dem sonst üblichen Verfahren ist recht umständlich und sehr zeitraubend, was auf eine zweckvolle Verwertung der gewonnenen Untersuchungsergebnisse sehr nachteilig einwirkt. Für die Bearbeitung des Traubenmostes und ähnlicher Fruchtsäfte kommt es vor allem darauf an, zu wissen, ob der Arsengehalt unterhalb oder oberhalb eines bestimmten Grenzwertes, z. B. 2 mg im Liter, liegt. Dieses muß aber möglichst schnell festgestellt werden.

Im Jahre 1935 als Sachverständiger zu einer Besichtigungsreise durch die staatlichen Weingüter am Rhein zugezogen, sah ich mich zur Ausarbeitung eines brauchbaren Schnellverfahrens veranlaßt, dessen Veröffentlichung auf Wunsch höherer Verwaltungsbehörden aus bestimmten Gründen unterbleiben sollte. Ohne mein Wissen wurde trotzdem im Oktober 1935 eine kurze Beschreibung des Verfahrens als „Sondermitteilung des Forschungsdienstes der Reichsarbeitsgemeinschaft V. Landwirtschaftliche Gewerbeforschung“, gedruckt. Da aber dieses Blatt nur sehr beschränkten Kreisen zugänglich war und ist, da es außerdem einige sinnentstellende Druckfehler enthält, möchte ich das von mir ausgearbeitete Schnellverfahren hier noch einmal kurz schildern.

Ganz allgemein ist noch folgendes zu bemerken: Nachdem die Empfindlichkeit des Arsennachweises nach dem Verfahren von MARSH-LIEBIG sowohl wie nach dem von GUTZEIT bis zu 10^{-7} g Arsen gesteigert worden

ist^{1, 2}, besteht für den Nachweis kleinster Arsenspuren keine Schwierigkeit mehr. Im Gegenteil: Bei der großen Verbreitung des Arsens in der Natur und in den gewöhnlichen Chemikalien ist es vielmehr bei zuverlässigem Arbeiten viel schwieriger, kein Arsen zu finden als umgekehrt und bei spurenweisem Auftreten von Arsen nachzuweisen, woher dieses stammt, ob aus dem Untersuchungsmaterial oder aus den für die Untersuchung angewendeten Chemikalien und Gerätschaften. Dabei spielt vor allem der *Arsengehalt des Glases* eine große Rolle, worauf schon vor fast 70 Jahren WILHELM FRESSENIUS² hingewiesen hat, ohne daß seine eindringlichen Mahnungen gebührend beachtet wurden. Durch derartige Unachtsamkeiten sind manche wissenschaftliche Fehlschlüsse entstanden, die teilweise auch nicht unerhebliche praktische Folgen hatten. Es sei nur an die im Sommer 1924 und in den folgenden Jahren im Bezirk des Frischen Haffs aufgetretene „Haffkrankheit“ erinnert, die auf Grund einer fehlerhaften analytischen Untersuchung als Arsenvergiftung gedeutet wurde, während das nachgewiesene Arsen in Wirklichkeit nicht aus dem im Haffwasser gelösten Gase, sondern aus den verwendeten Chemikalien und dem Glase stammte³. Für den zuverlässigen Arsennachweis in der Größenordnung von Mikrogramm (von mir früher „Milliogramm“ — mmg genannt) sind an die Reinheit der Chemikalien und Glasgeräte ganz andere Anforderungen zu stellen als für toxikologische Untersuchungen. Das erste Gebiet fängt erst da an, wo das letzte aufhört.

Der von vielen Seiten für die Zerstörung der organischen Substanz empfohlene KJELDAHL-Kolben ist für vorliegenden Zweck unbrauchbar, da der Glasschmelze dieser schwer schmelzbaren Gläser aus technischen Gründen (zur Entfernung der eingeschlossenen Luftbläschen) Arsenik zugesetzt wird, so daß darin 0.3—0.7% Arsen enthalten ist, das beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure zusammen mit dem gelösten Glasmaterial in diese übergeht. Ich habe deshalb für die Zerstörung der organischen Substanz *Quarzkolben* benutzt, bis mir von dem Jenaer Glaswerk Schott & Gen. *Glasgeräte aus schwerschmelzbarem Glase ohne Arsenzusatz* zur Verfügung gestellt wurden^{4, 5}. Die darin enthaltenen zahlreichen kleineren und größeren Luftblasen sind nichts als ein „Schönheitsfehler“. Die Widerstandsfähigkeit beim Erhitzen auf offener Flamme im BABO-Trichter wird dadurch nicht vermindert. Der Arsengehalt dieser mit dem Stempel „Arsenfrei“ gekennzeichneten Glasgeräte ist so gering, daß er auch bei den genauesten Untersuchungen nicht störend auftritt*. Im übrigen ist es selbstverständlich, daß nur

* Wie mir von der Leitung des Jenaer Glaswerkes Schott & Gen. mitgeteilt wird, ist noch ein gewisser Vorrat von KJELDAHL-Kolben und anderen Geräten aus schwerschmelzbarem, arsenfreiem Glase vorhanden und sollen auch bei größerem Bedarf noch weiterhin solche hergestellt werden.

die reinsten Chemikalien „Zur Analyse“ für solche Untersuchungen verwendet werden dürfen.

B. Erforderliche Gerätschaften und Chemikalien.

Außer den sonst im Laboratorium allgemein zur Anwendung kommenden Gerätschaften und Chemikalien sind für vorliegenden Zweck noch folgende erforderlich:

1. Eisengestell mit *Babotrichter* oder für Reihenuntersuchungen ein quadratischer, in 4 Teile geteilter, oben offener Behälter aus Eisenblech zur Aufnahme von 4 KJELDAHL-Kolben. — 2. Mehrere KJELDAHL-Kolben aus Quarz oder aus Jenaer Glas „Arsenfrei“ von 50 ml Inhalt. — 3. Mehrere starkwandige Wassergläser (Trinkgläser) von etwa 10 cm Höhe und 7 cm Weite mit etwas Stopfwatte. — 4. Mehrere *Capillar-Meßpipetten* zu 1 ml mit 0,01 ml Einteilung zum Abmessen der Untersuchungsproben. — 5. Eine *Meßpipette* zu 10 ml mit 0,1 ml Einteilung zum Abmessen der Wasserstoffperoxydlösung. — 6. Eine *Meßpipette* zu 5 ml mit 0,1 ml Einteilung zum Abmessen der konzentrierten Schwefelsäure. — 7. Eine *Meßpipette* zu 20 ml mit 0,1 ml Einteilung zum Abmessen des destillierten Wassers. — 8. Eine *Meßpipette* zu 10 ml mit 0,1 ml Einteilung aus gefärbtem Glase oder sonst besonders gekennzeichnet, zum Abmessen der Arsenlösung. — 9. 30%ige Wasserperoxydlösung „*Perhydrol*“. — 10. Reine *konzentrierte Schwefelsäure* „zur Analyse“. — 11. Reines *Stangenzink* von 4 mm Durchmesser „zur Analyse“. — 12. Zwei *vernickelte Flachzangen* zum Zerkleinern des Stangenzinks. — 13. Ein *vernickelter Greifer* (*Pinzette*) mit abgerundeten Ecken. — 14. 0,5%ige *Kupfersulfatlösung*, hergestellt durch Auflösen von 1,25 g kristallisiertem Kupfersulfat in 250 ml destilliertem Wasser. — 15. *Konzentrierte Silbernitratlösung*, hergestellt durch Auflösen von 60 g Silbernitrat (DAB 6) in 40 ml destilliertem Wasser. Aufzubewahren in einer *Tropfflasche* zu 50 ml aus dunkelbraunem Glase. — 16. *Arsenvergleichslösung* mit einem Gehalt von 1 µg As/ml. Man löst 0,0660 g Arsentrioxyd (gepulvert für analytische Zwecke) in 5 ml verdünnter (2 n) Natronlauge und füllt mit destilliertem Wasser auf 500 ml auf. 5 ml dieser Lösung werden wiederum mit destilliertem Wasser auf 500 ml aufgefüllt. Diese Vergleichslösung wird in einer Glasstöpselflasche zur jeweiligen Verwendung aufbewahrt. — 17. *Papierfilterscheiben* von 7 cm Durchmesser für quantitative Zwecke (z. B. Schleicher & Schüll Nr. 589/2 Weißband).

C. Untersuchungsverfahren.

1. Zerstörung der organischen Substanz.

Von dem zu untersuchenden Traubenmost oder Fruchtsaft wird mit Hilfe einer Capillarpipette (B. 4) 1 ml abgemessen und in den KJELDAHL-Kolben gebracht. Hierzu werden 2 ml *Perhydrol* (Meßpipette B. 5) und 1 ml *konzentrierter Schwefelsäure* (Meßpipette B. 6) unter Umschütteln hinzugefügt. Der KJELDAHL-Kolben wird in dem BABO-Trichter (oder Eisenbehälter) zunächst mit kleiner Flamme, dann allmählich stärker erhitzt, bis weiße Nebel von Schwefeltrioxyd auftreten. Sollte sich das Gemisch dunkel färben, so wird der KJELDAHL-Kolben von der Flamme genommen und durch lebhaftes Schwenken an der Luft der Inhalt abgekühlt. Nach Zusatz von weiteren 0,5 ml *Perhydrol* wird wieder bis zum Auftreten weißer Dämpfe erhitzt. Nötigenfalls müssen der Zusatz

von Perhydrol und das Erhitzen wiederholt werden, bis eine wasserklare Flüssigkeit von etwa 1 ml im KJELDAHL-Kolben verbleibt. Diese wird durch längeres lebhaftes Schwenken des Kolbens an der Luft und unter der Wasserleitung abgekühlt und dann mit 5 ml destillierten Wassers versetzt. Nach nochmaligem Abkühlen wird der Kolben in ein teilweise mit kaltem Wasser gefülltes Wasserglas (B. 3) gestellt und mit etwas Stopfwatte gerade gerichtet.

2. Verkupferung des Zinks.

Die Zinkstangen werden mit Hilfe der vernickelten Flachzangen in Stückchen von 5—10 mm Länge zerbrochen, und diese werden in einer Porzellanschale mit der 0,5%igen *Kupfersulfatlösung* übergossen und darin so lange hin und her gerüttelt, bis sich alle schwarz überzogen haben. Nach Abgießen der Kupferlösung wird mehrmals mit destilliertem Wasser nachgewaschen. Durch Einfüllen der verkupferten Zinkstückchen in einen Trichter, dessen Öffnung durch ein Stückchen Fließpapier oder Watte verschlossen ist, erreicht man das Abfließen des anhaftenden Wassers. Die trocknen Zinkstückchen können in einem weithalsigen Pulverglase aufbewahrt werden.

3. Die eigentliche Arsenprobe.

Mit Hilfe des vernickelten Greifers werden 6 verkupferte Zinkstückchen in den aufrecht stehenden KJELDAHL-Kolben gebracht. Die trockene Öffnung wird mit einer *Filterscheibe* bedeckt, deren überstehender Rand ringsum nach unten umgefaltet wird. Auf die Mitte der runden Filterscheibe läßt man aus der Tropfflasche (B. 15) 3 Tropfen *Silbernitratlösung* tropfen, und nun beobachtet man, ob sich der feuchte Fleck allmählich gelb färbt ($\text{H}_3\text{As} + 6 \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}_3\text{As} + 3 \text{AgNO}_3 + 3 \text{HNO}_3$). Bei einem Gehalt von etwa 2 μg As in der untersuchten Probe tritt die Gelbfärbung schon nach wenigen Minuten ein. Im allgemeinen ist nach 15—20 min alles Arsen als Arsenwasserstoff ausgetrieben.

4. Quantitative Ermittlung des Arsengehaltes.

Zur genaueren Ermittlung des Arsengehaltes sind Versuche mit Arsenlösungen bekannten Gehalts notwendig. Hierzu verwendet man die *Arsenvergleichslösung* (B. 16), die 1 μg /ml As enthält. Von dieser Lösung mißt man mit Hilfe der besonders gekennzeichneten Meßpipette (B. 8) in 3 KJELDAHL-Kolben je 1, 3 und 5 ml ab, füllt mit destilliertem Wasser auf 7 ml auf und setzt je 1 ml *konzentrierte Schwefelsäure* hinzu. Nach dem Abkühlen unter der Wasserleitung setzt man die Kolben in die mit etwas kaltem Wasser beschickten Wassergläser, versetzt mit je 6 verkupferten Zinkstückchen und verfährt im übrigen in der oben beschriebenen Weise (C. 3).

Durch Vergleich der auf diese Weise erhaltenen gelben Flecke mit dem gelben Fleck der Untersuchungsprobe läßt sich die Arsenmenge bestimmen. Ist die mit der Untersuchungsprobe erhaltene Gelbfärbung stärker als $5 \mu\text{g As}$ entspricht, so ist ein neuer Versuch auszuführen. Es wird wiederum 1 ml des Trauben- oder Fruchtsaftes mit Perhydrol und Schwefelsäure behandelt; die dann zum Schluß durch Zusatz von Wasser erhaltene verdünnte Lösung wird mit 4 n Schwefelsäure auf 100 ml aufgefüllt, und von dieser Lösung werden — je nach Schätzung des Arsengehalts — 10 oder 25 oder 50 ml für die Ausführung der Arsenprobe verwendet. Durch Vergleich mit den gelben Flecken bekannten Arsengehalts läßt sich die Arsenmenge ziemlich genau schätzen.

Die gelben Arsenflecken sind auf die Dauer nicht haltbar. Jedoch lassen sie sich unter Ausschluß von Licht und Feuchtigkeit, am besten in einem mit CO_2 gefüllten Exsiccator im Dunklen längere Zeit unverändert aufbewahren.

Die gesamte Untersuchung, vom Beginn der Zerstörung der organischen Substanz bis zur Abschätzung der Arsenmenge, erfordert, falls keine Wiederholungen notwendig sind, bei geschicktem Arbeiten einen Zeitaufwand von höchstens dreiviertel Stunden.

Literatur.

- ¹ LOCKEMANN, G.: Z. angew. Chem. **18**, 416 (1905); vgl. diese Z. **45**, 767 (1906); Z. angew. Chem. **48**, 199 (1935). — ² LOCKEMANN, G., u. B. F. v. BÜLOW: Diese Z. **94**, 322 (1933). — ³ FRESNIUS, W.: Diese Z. **22**, 397 (1883). — ⁴ LOCKEMANN, G.: Chemiker-Ztg. **50**, 313 (1926); **50**, 701 (1926); Biochem. Z. **207**, 194 (1929). — ⁵ LOCKEMANN, G.: Diese Z. **100**, 20 (1935); **103**, 81 (1935).

Prof. Dr. G. LOCKEMANN, (20b) Mühle Hollenstedt über Northeim i. Hann.

Berichte über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur. E. ASMUS: *Einführung in die höhere Mathematik und ihre Anwendungen. Ein Hilfsbuch für Chemiker, Physiker und andere Naturwissenschaftler.* 2. verbesserte Auflage. XV, 400 Seiten mit 178 Abbildungen. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1952. Preis Ganzleinen DM 22.—.

Das vorliegende, 400 Seiten umfassende Bändchen bringt in anschaulicher Weise den wichtigen Begriff der mathematischen Funktion sowie die Differential- und Integralrechnung mit zwei und mehreren Veränderlichen. Durch zahlreiche Abbildungen und Hinweise auf physikalisch-chemische Probleme ist das Büchlein gerade für den Chemiker und für den Studierenden der Chemie von hohem Wert.

W. OTTING: *Der Raman-Effekt und seine analytische Anwendung.* VI, 161 Seiten mit 33 Abbildungen. Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952. Preis DM 12,60.

Auf 155 Seiten führt der Verfasser den Leser in die Raman-Spektroskopie ein. Nach einem theoretischen Teil erfährt der Analytiker wichtige Einzelheiten zur praktischen Durchführung qualitativer und quantitativer Raman-Spektralanalysen organischer Substanzen. Erleichtert wird das Studium dieses Büchleins durch ein im Anhang befindliches Literatur- und Sachverzeichnis.

W. PRANDTL: *Eine neue Einheit für die Wellenlängen von Spektren*. Manuskriptdruck. 22 Seiten mit 9 Tabellen. Verlag von R. Oldenburg, München 1951. Preis brosch. DM 3,50.

In der Broschüre von 22 Seiten zeigt der Verfasser zahlenmäßige Zusammenhänge der Wellenlängen von Spektrallinien verschiedener Elemente. Es ergibt sich, daß die meisten der gemessenen Wellenlängen ganze Vielfache von $\lambda_{\text{H I}} = 39,525 \text{ \AA}$ und von $\lambda_{\text{H II}} = 8,67 \text{ \AA}$ sind. Zum Schluß findet der Verfasser aus dem Bogenspektrum des Eisens, daß ganz allgemein die in kosmischen E-Einheiten ausgedrückten Wellenlängen sich als Produkte von Primzahlen und deren Potenzen darstellen lassen.

W. PRANDTL: *Wellenlängen von Spektren in Angström- und E-Einheiten*. Manuskriptdruck. 163 Seiten. Verlag von R. Oldenburg, München 1951. Preis brosch. DM 24.—.

In dem Tabellenwerk führt der Verfasser die Wellenlängen von 2236,605 bis 8470,080 $\text{\AA}$ an. In einer zweiten Spalte findet man die entsprechenden kosmischen E-Einheiten und in der dritten Spalte die Aufspaltung der letzteren in Primfaktoren.

O. FUCHS.

Chromatographie. Über die Zusammenhänge zwischen Wassergehalt und der Vollchromatographischen Aktivität von Kieselsäure-Gelit-Mischungen wird in einer Arbeit von K. N. TRUEBLOOD und Earl W. MALMBERG¹ berichtet. Danach scheinen a) in vorgewaschenen Säulen die größeren Adsorptionsstärken mit höheren Gehalten an „strukturell“ gebundenem (d. h. nur durch Glühen zu entfernendem) Wasser einherzugehen; ebenso b) in nicht vorgewaschenen Säulen mit einem niederen Gehalt an sogenannten „freiem“ Wasser². Demgemäß erzielt man mit einer gegebenen Kieselsäure ein Maximum an Adsorptionsstärke dann, wenn alles „freie“ Wasser entfernt ist, während mit dem Austreiben des „strukturellen“ Wassers die Adsorptions-Aktivität fast vollständig schwindet. Ein geeignetes Vorwaschen der Säule zwecks Entfernung des „freien“ Wassers führt nicht nur zu einer verstärkten Adsorption, sondern zugleich zum Verschwinden mancher Aktivitätsdifferenzen zwischen den einzelnen Handelsprodukten. Die diesem Zwecke dienende Prozedur bestand im allgemeinen im successiven Durchwaschen der Säule mit 0,2 V ml Äther, V ml Aceton-Äther (1:1), 0,8 V ml Äther, V ml Ligroin (60/70°) und schließlich etwa 0,2 V ml des anschließend als Entwickler vorgesehenen Lösungsmittels. Hierbei ist die Größe V durch diejenige Menge Lösungsmittel definiert, die zur völligen Durchfeuchtung der Säule erforderlich ist. — Die Befunde der Arbeit sind tabellarisch und durch Diagramme belegt.

Metallspuren in Form ihrer Dithizon-Komplexe lassen sich nach I. E. DUNABIN, H. MASON, A. P. SEYFANG und F. I. WOODMAN³ auf der Al_2O_3 -Säule in der Weise bestimmen, daß die letztere ohne besondere Entwicklung in dünnen Schnitten einer spektrographischen Prüfung unterworfen wird. Am Beispiel von Cadmiumspuren wird das Verfahren im einzelnen wie folgt erläutert: Die normalsaure Probelösung

¹ Analytic. Chem. **21**, 1055 (1949). California Inst. of Technology, Pasadena, Calif.

² Wasser, das schon durch mildes Erhitzen (100–120 °C) oder durch Vorwaschen zu entfernen ist.

³ Nature **164**, 916 (1949).

wird in Gegenwart von Ammoniumcitrat ammoniakalisch gemacht und mit einer CCl_4 -Lösung von Dithizon erschöpfend extrahiert. Man wendet zweckmäßig eine Al_2O_3 -Säule von 5 cm Länge und 4 mm Durchmesser an, durch die unter Saugen das gewaschene und filtrierte Extrakt gegeben wird. Die Schicht des obersten Centimeters (durchschnittlich 100—130 mg) wird herausgeschnitten und spektrophotographisch geprüft — zweckmäßig nach dem Prinzip von SCRIBNER und MULLIN¹, einer sogenannten „carrier-distillation“-Methode mit AgCl als Trägersubstanz. Das als Beispiel gewählte Cadmium kann auf Grund der Linie 2288,0 Å in Mengen von 0,1–0,5 μg auf etwa 10% genau bestimmt bzw. in Mengen von 0,02 μg noch bequem qualitativ erkannt werden. Die Übertragung der Arbeitsweise auf andere mit Dithizon erfaßbare Metalle wird in Aussicht gestellt.

Trennungen auf dem Gebiet der Aminosäuren versuchen S. M. PARTRIDGE und Mitarbeiter^{2, 3} durch Verdrängungschromatographie auf Austauscherharzen mittels der üblichen Säulentechnik. Im ersten Teil² der Untersuchungen wird der Kationen-Austauscher „Zeo-Karb 215“ verwendet. Es gelang mit seiner Hilfe, Aminosäuregemische in eine Reihe verschiedener Fraktionen von jeweils ähnlichem isoelektrischem Punkt zu zerlegen, wobei allerdings für wirklich nützliche Trennwirkungen pH -Abstufungen von 0,5–1,0 pH einzuhalten sind. Feine Körnung des Harzes ist für die Ausbildung guter Zonen wesentlich; als befriedigend können Siebungen von 16–24 Maschen/cm gelten. — Als mäßig und unbefriedigend sind dagegen die Ergebnisse auf anionotropen Harzen³ zu bezeichnen, von denen die Sorten *Amberlit IR 4*, *Wofatit M* und *De-Acidit B* — sämtlich Harze von schwach sauren Eigenschaften — geprüft wurden. An Mischungen von Glutamin- und Asparaginsäure konnte zwar ein gewisser Trenneffekt erzielt werden, doch war in diesem Falle — wie auch bei Mischungen anderer Aminosäuren — eine so geringe Durchlaufgeschwindigkeit einzuhalten⁴, daß das Verfahren für die praktische Verwendung kaum in Frage kommen dürfte. Gewisse Möglichkeiten können allenfalls für die Abtrennung der Glutamin- bzw. Asparaginsäure von „neutralen“ Aminosäuren, insbesondere von Serin, gegeben sein.

Die nahezu quantitative Trennung einiger einfacher Zucker aus ihren Gemischen gelingt nach L. HOUGH, J. K. N. JONES und W. H. WADMAN⁵ mit Hilfe einer Säule aus Cellulose-Pulver⁶, wobei sich die Verfasser im wesentlichen auf Beleganalysen binärer, ternärer und quaternärer Mischungen von l-Rhamnose, d-Ribose, l-Arabinose und d-Galactose stützen. Als Waschflüssigkeit kann vorzugsweise wassergesättigtes n-Butanol, in einzelnen näher bezeichneten Sonderfällen können auch Isopropylalkohol-Wasser (9:1 Vol. Tle.), Aceton-Wasser (95:5 Vol. Tle.), endlich auch wäßriges (95%ig.) Äthanol Verwendung finden. — Für *methylierte Zucker* (z. B. Mischungen aus 2,3,4,6-Tetramethyl-d-Glucose, 2,4,6-Trimethyl-d-Glucose, 2,4-Dimethyl-d-Xylose, 2,4-Dimethyl-d-Galactose) eignet sich besser eine Mischung aus 60 Vol. Tln. Petroläther (Kp. 100/125°) und 40 Vol. Tln. n-Butanol, mit der sich zonenmäßig bessere Trennungen erzielen lassen als mit Butanol-Wasser. — Einen in technischer Hinsicht wesentlichen Punkt der Arbeit bildet die Beschreibung einer

¹ J. Res. Nat. Bur. Stand. **37** (Dec. 1946).

² PARTRIDGE, S. M., und R. G. WESTALL: Biochemic. J. **44**, 418 (1949); durch Chemical Abstracts **43**, 8806 (1949).

³ PARTRIDGE, S. M., und R. C. BRIMLEY: Biochemic. J. **44**, 513 (1949).

⁴ Im Zeitbedarf weit ungünstiger als bei Verwendung von Zeo-Karb 215.

⁵ J. chem. Soc. (Lond.) **1949**, 2511. Vgl. auch E. L. HIRST, L. HOUGH und J. K. N. JONES, J. Chem. Soc. (Lond.) **1949**, 928; vgl. diese Z. **130**, 451 (1949/50).

⁶ Hierzu vgl. L. HOUGH, J. K. N. JONES und W. H. WADMAN, Nature **162**, 448 (1948).

automatischen Wechsellvorrichtung für das Eluat. Diese gestattet, die Vorlagen — Reagensrohre von 10 ml Inhalt — periodisch in einstellbaren Zeitabständen (zwischen 5 und 60 min) auf einer rotierenden Scheibe fortzurücken; das einzelne Auffangglas ist demgemäß nur für 5–8 ml bestimmt. Beschreibung mit Photographie und 2 Schaltskizzen siehe Original. Mit diesem Gerät können die oben erwähnten Trennungen im Halbmikromaßstab der Größenordnung von etwa 0,05 bis 0,5 g durchgeführt werden. Die einzelnen Eluate können dabei zweckmäßig noch papierchromatographisch auf ihre qualitative Zusammensetzung geprüft werden zur Entscheidung, welche der Gläserchen im weiteren Verlauf der Analyse zu vereinigen und welche einer nochmaligen Trennung zuzuführen sind.

Über die quantitative Analyse von Mischungen der 1,3,4,6-Tetramethyl-, der 1,3,4-Trimethyl- und der 3,4-Dimethylfructose durch Anwendung der Verteilungschromatographie machen D. J. BELL und ANNE PALMER¹ im Anschluß an eine frühere Veröffentlichung² genauere Angaben. Zur Bereitung der SiO_2 -Säulen wird fein gepulverte, am besten nach TRISFAM³ hergestellte Kieselsäure mit der Hälfte ihres Gewichts an Wasser weiterhin fein zerrieben und das trockene Pulver sodann mit genügend äthanolhaltigem (0,33 Vol%) Toluol verrührt, so daß ein Brei entsteht, der in ein unten durch Porzellanscheibe und Wattebausch abgeschlossenes Chromatographierrohr eingebracht wird. Nach dem Absetzen des Gels wird dreimal mit der Toluol-Äthanolmischung nachgewaschen. Diese Mischung dient auch zum Durchwaschen der Tetramethylverbindung, während für die Trimethylverbindung eine Mischung von Chloroform mit 5% Butanol, für die Dimethylverbindung Methanol anzuwenden ist. Die Bestimmung der Di- und Trimethylfructose kann gravimetrisch durch Eindunsten erfolgen, während die der Tetramethylfructose, ihrer zu großen Flüchtigkeit wegen, besser colorimetrisch vorgenommen wird. Zur Identifizierung der einzelnen Fraktionen kann neben der Drehung, der Refraktion und dem Methoxylgehalt mit Nutzen auch die papierchromatographische Prüfung herangezogen werden. Das Trennungsverfahren ist, gleich dem vorhergehend referierten, für die Größenordnung 0,05–0,5 g geeignet.

Die chromatographische Trennung gesättigter Fettsäuren C_2 – C_8 läßt sich nach D. FAIRBAIRN und R. P. HARPUR⁴ schon mit kleinen Proben auf Säulen von besonders präparierter Kieselsäure durchführen. Zur Herstellung der letzteren ist so zu verfahren, daß man handelsübliche Natriumsilicatlösung durch Säurezugabe auf einen pH -Wert von 8,5 einstellt (Thymolblau als Indicator), den Niederschlag nach gutem Rühren wäscht, 48 Std bei 110° trocknet, siebt (etwa 0,6 mm) und abermals 48 Std trocknet. Je 2 g dieser Kieselsäure werden mit den folgenden Flüssigkeiten

a)	b)
1,0 ml 0,2% ig. Alphaminrot R ²	0,5 ml 0,2% ig. Bromkresolgrün
0,8 ml 0,1 n Natronlauge	2,1 ml 0,1 n Natronlauge
1 ml Wasser	0,2 ml Wasser

gut durchmischt, in Chloroform-Butanol (199 + 1) aufgeschlämmt und in 14 mm weite Rohre gefüllt, die, wie Abb. 1, A zeigt, übereinander anzuordnen sind. Den unteren Abschluß der Rohrfüllungen bilden in 3 Lagen: nicht adsorbierende Baumwolle, Glasperlen und Filterpapier (Abb. 1, B). Man reguliert die Durchflußgeschwindigkeit des unteren Rohres mittels der Hähne A und B so, daß stets nur

¹ J. Chem. Soc. (Lond.) 1949, 2522.

² BELL, D. J., und A. PALMER: Nature 163, 846 (1949); vgl. diese Z. 132, 430 (1951).

³ Biochem. J. 40, 723 (1946).

⁴ Nature 166, 789 (1950).

⁵ Hierzu vgl. H. F. LIDDELL und H. N. RYDON, Biochem. J. 38, 68 (1944).

wenige Tropfen Lösung oberhalb der Säule stehen. — *Arbeitsweise:* 2 ml Lösung in (Chloroform-Butanol (99 + 1 Vol. Tle.) werden in üblicher Weise in die obere Säule gewaschen. Bei der nachfolgenden Entwicklung mit Chloroform-Butanol (99 + 1)¹ wandern Octan- und Hexansäure schnell durch die obere Säule hindurch, um sodann in der unteren aufgespalten zu werden. Die Octansäure kann aufgefangen und titriert werden, die Hexansäurezone beginnt bei Zusätzen von 0.3 ml 0,01 n

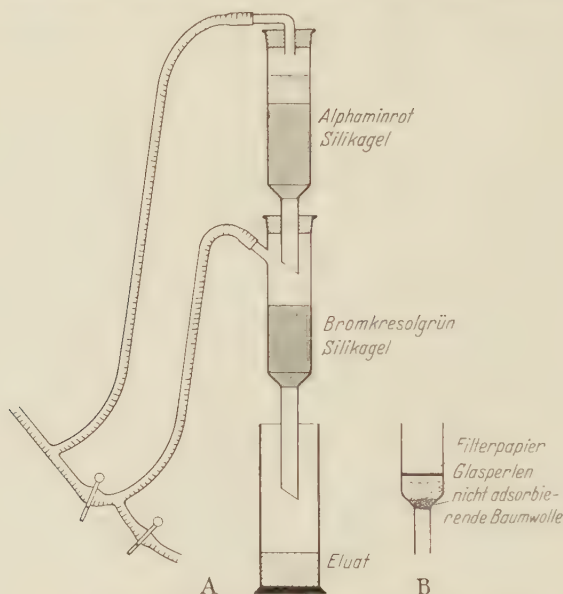


Abb. 1. Fettsäure-Trennung nach FAIRBAIRN und HARPER.

Alkali zu erscheinen. Die Entwicklung wird mit Chloroform-Butanol 99 + 1 fortgesetzt, bis auch die Buttersäurezone im Begriff steht, die obere Säule zu verlassen. Die Säulen werden nun getrennt und jede unabhängig für sich ausgewaschen, die Alphaminrotsäule mit Mischung 9 + 1. Heptansäure läßt sich in der Reihe der Carbonsäuren nicht eindeutig bestimmen, da von Octansäure keine, von Hexansäure nur etwa 80% ige Trennung möglich ist. Belegzahlen einer Mischung von C₈, C₆, C₅, C₄, C₃ und C₂ zeigen dagegen gute Resultate. Eine ausführlichere Veröffentlichung wird in Aussicht gestellt.

KLOCKMANN.

Chromatographie an Cellulose verwenden F. H. BURSTALL und R. A. WELLS² zur Abtrennung des Urans von anderen Metallen. Urannitrat kann auf Grund seiner Löslichkeit in Äther von einer Reihe anderer Metalle getrennt werden; falls diese selbst ätherlöslich sind, werden sie unter den beschriebenen Bedingungen durch Cellulose zurückgehalten.

Das Lösungsmittel wird täglich frisch bereitet durch Mischen von 100 ml peroxidfremem Äther mit 5 ml konzentrierter Salpetersäure. Der Cellulosebrei wird hergestellt durch Kochen von 450 g Cellulose in 3 Liter 50%iger Salpetersäure

¹ Im Gleichgewicht mit 1/10 des Volumens Wasser.

² Analyst (Lond.) 76, 396 (1951). Chemical Research Laboratory, Teddington, Middlesex.

für 2 min. Der Brei wird filtriert, mit Wasser salpetersäurefrei gewaschen und anschließend mit 2 Liter Äthylalkohol, dann mit 2 Liter Äther gewaschen. Die Analysen werden durchgeführt in einer Säule von 2 cm Durchmesser und 40 cm Länge, das obere Ende zu einem Trichter erweitert, das untere Ende verengt und verschlossen mit einem kurzen Stück Polyvinylchloridrohr mit einem Schraubhahn. Die innere Oberfläche des Rohres wird mit Dichlorodimethylsilan, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, behandelt, wodurch die Glasoberfläche stark wasserabstoßende Eigenschaften erhält.

Die Füllung des Rohres geschieht, indem man zunächst zur Hälfte mit Äther-Salpetersäure-Mischung füllt und dann in kleinen Anteilen Cellulosebrei hineingibt. Jedesmal wird vorsichtig mit einem abgeflachten Glasstab nachgestoßen. Bei geöffnetem oberem Ende passieren durch ein so gefülltes Rohr 100 ml der Ätherlösung in 20 min. Die Probe wird in 25%iger Salpetersäure gelöst. In die Probelösung gibt man auf 10 ml Lösung 2 g Cellulosebrei, dieser Bausch wird in den oberen Teil des Rohres gebracht und auf die Cellulose gepreßt. Anschließend läßt man das Lösungsmittel in Anteilen von 10 ml durch das Rohr fließen, derart, daß das Flüssigkeitsniveau nicht unter den oberen Rand der Cellulosesäule sinkt. Man sammelt 150 ml Eluat, fügt die halbe Menge Wasser hinzu und entfernt den Äther durch Destillation. Das Uran kann dann durch eine der bekannten Methoden bestimmt werden.

Die Nitrate von Li, Na, K, Cs, Rb, Cu, Ag, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Zn, Cd, Al, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Ho, Er, Ga, In, Tl, Ti, Hf, Ge, Sn, Pb, Nb, Ta, Cr, W, Te, Mn, Fe, Co und Ni stören bei dieser Arbeitsweise nicht. Gold kann durch vorherige Reduktion mit Ferrosulfat unschädlich gemacht werden. Se, As, Sb, Bi, Hg wandern zwar in der Kolonne, aber nicht schnell genug, um mit Uran extrahiert zu werden. Cer muß ebenfalls zu Cer(III)-Salz reduziert sein, das ist möglich durch Ferrosulfat oder durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd. Bei Gegenwart von Thorium ist es notwendig, mit einer 3%igen Lösung von Salpetersäure zu arbeiten. Die Extraktion von Zirkon wird verhindert durch Anwesenheit von Phosphat, Sulfat, Oxalat und Tartrat. Die Wanderung von Scandium kann ebenfalls durch Tartrat verhindert werden. Zinn wird am besten vorher als Jodid verflüchtigt. Die Gegenwart von Phosphorsäure stört die Extraktion von Uran, Anwesenheit von Eisen(III)-nitrat hebt diesen Effekt aber auf. Über die Verhinderung von Störungen durch Molybdän soll später berichtet werden. Platin und Palladium waren auch nach Reduktion mit Ferrosulfat noch im Eluens zu finden. Freie Schwefel- und Halogensäuren werden unter normalen Bedingungen an der Spitze der Kolonne zurückgehalten.

Die Methode kann auch auf siliciumhaltige Mineralien angewendet werden, die man mit Salpetersäure-Flußsäure abraucht, den Rückstand mit Salpetersäure aufnimmt und die Lösung wie beschrieben weiter behandelt. Bei Untersuchung von Monazitsand wird Kieselsäure wieder mit Flußsäure entfernt. Die Störungen durch Phosphat, Cer(IV) und Zirkonium werden durch die oben angegebenen Maßnahmen beseitigt.

U. FELDMANN.

Die quantitative chromatographische Trennung und Bestimmung von Gold neben Platinmetallen haben N. F. KEMBER und R. A. WELLS¹ verbessert². Handelt es sich um kleinste Mengen Gold, so wird folgendes Verfahren angewendet:

Einige Kristalle Natriumperchlorat werden in der Testlösung gelöst, die 1–10 μg Gold in 0,05 ml 2 n Salzsäure enthält. 0,05 ml dieser Lösung werden auf den oberen

¹ Analyst (Lond.) **76**, 579 (1951). Chem. Research Lab., Teddington, Middlessex.

² Über die papierchromatographische Trennung vgl. F. H. BURSTALL u. Mitarb., J. Chem. Soc. **1950**, 516; Disc. Far. Soc. **1949**, Nr. 7, 179 und das folgende Referat.

Rand eines Filterpapierstreifens gegeben (12—15 cm lang, 2—3 cm breit). Man läßt mindestens 1 Std an der Luft trocknen und hängt dann den Streifen in üblicher Weise zur Entwicklung nach dem Absteigeverfahren in eine Lösung, die 5 ml Wasser und 10 ml Salpetersäure (1,42) je 85 ml Äthylacetat enthält. Man entwickelt 80 min und läßt die Lösung vom unten zugespitzten Streifen in ein 25 ml Becherglas abtropfen. Die Lösung wird auf dem Dampfbad zur Trockne gedampft und mit 0,5 ml 0,1 n Salzsäure versetzt, die mit Brom gesättigt ist. Es wird dann leicht erwärmt und mit 3,5 ml 0,1 n Salzsäure in ein 5 ml Meßkölbchen übergeführt. Zur Entfernung überschüssigen Broms wird 10 min belüftet und mit 0,25 ml 1%iger Natriumfluoridlösung versetzt, so daß gleichzeitig mit Gold eluiertes Eisen komplex gebunden wird. Nach Zugabe von genau 0,2 ml 0,05%iger p-Dimethylbenzyliden-Rhondanin-Lösung wird mit 0,1 n Salzsäure auf 5 ml aufgefüllt. Genau 10 min nach Zugabe des Goldreagens wird bei 480 m μ photometriert (BECKMANN-Spektrophotometer mit 0,1 mm Spaltbreite) und mit Eichwerten verglichen. In Chloridlösungen wurden so 1—10 μ g Gold je 0,05 ml neben 15% Ni und Fe mit einem Fehler unter 4% wiedergefunden.

Gold in größerer Menge wird nach folgender Methode chromatographiert und analysiert: Eine Probe, die 0,25 g Gesamtmetalle enthält, wird in Königswasser gelöst und auf dem Dampfbad weitgehend eingengt. Mit 5 ml konz. Salzsäure wird abermals abgedampft und schließlich nach Zugabe von 10 ml 2 n Salzsäure und 0,5 g Kochsalz zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 4 ml Wasser aufgenommen und mit 1 ml konz. Salzsäure versetzt, die mit Chlor gesättigt ist.

Die Trennsäule wird einer Vorbehandlung unterzogen: Das saubere, trockene Rohr wird mit einer 2%igen Lösung von Silicon-200 in Tetrachlorkohlenstoff gefüllt, $\frac{1}{2}$ Std sich selbst überlassen, dann wieder gesäubert und während 3 Std auf 260° C erwärmt¹. Zur Füllung der Trennsäule von 2 cm Durchmesser wird Cellulose 2 min in 5%iger Salpetersäure gekocht und nach Verdünnen mit kaltem Wasser schnell abfiltriert, mit Wasser gespült und schließlich mit Alkohol, zuletzt mit Äther trocken gewaschen. Die Pulpe wird in 200 ml einer Lösung von 4 ml Salpetersäure (1,42) und 6 ml Wasser je 190 ml Äthylacetat aufgeschlämmt und bis zu einer Höhe von 7,5 cm in die Säule gefüllt. Die vorbereitete Probelösung wird zusammen mit 2 g Pulpe vermischt aufgebracht. Mit je 10 ml Äthylacetatlösung wird dann 10mal in 45 min eluiert, ohne daß die Säule trocken läuft. Das Eluat wird in einem 500 ml-Kolben aufgefangen und mit 50 ml Wasser versetzt. Nach Abdestillieren des Äthylacetats und Zugabe von 5 ml konz. Salzsäure wird stark eingengt, dann mit 2 n Salzsäure aufgenommen. Die so erhaltene Goldlösung wird unter Rühren mit Wasserstoff bei 50° C mit 2,5—3,5 V bei 1,5—3,0 mA je cm² 30 min elektrolysiert. Nach Spülen mit Wasser und anschließend mit Aceton wird die Kathode bei 110 getrocknet und gewogen. Die Elektrolyse wird bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt.

Der Fehler der Methode beträgt maximal 2% für Goldmengen bis zu 5 mg und 0,2% für größere Gehalte.

Papierchromatographie anorganischer Ionen. Die qualitative Analyse von Kationengemischen und von Halogenionen durch Papierchromatographie ist von F. H. BURSTALL, G. R. DAVIES, R. P. LINSTAD und R. A. WELLS² (in Fortsetzung früherer Untersuchungen³) weiter verbessert worden. Grundsätzlich wird die Probe-

¹ Vgl. auch F. H. BURSTALL und R. A. WELLS (Analyst **76**, 396 [1951]); vgl. das vorstehende Referat), wo zur Behebung von Wandeckten eine Vorbehandlung mit Dichlordimethylsilan verwendet wurde.

² J. Chem. Soc. (Lond.) **1950**, 516. Chem. Res. Lab., Teddington, Middlesex.

³ ARDEN, BURSTALL und LINSTAD, J. chem. Soc. (Lond.) **1949**, 311; vgl. diese Z. **132**, 432 (1951); **136**, 160 (1952).

lösung, die 40–100 μg Substanz enthält, in üblicher Weise auf Streifen von 2,5 cm Breite und 20–450 cm Länge aufgebracht und in Glaszylinder von oben nach unten entwickelt, dann an der Luft getrocknet, und durch Besprühen identifiziert. Für die einzelnen Gruppen werden folgende Verfahren besonders empfohlen:

Pb, Cu, Bi, Cd und Hg im Gemisch als Chloride werden am besten mit n-Butylalkohol entwickelt, der mit 3 n Salzsäure gesättigt ist. An einem mindestens 450 cm langen Streifen gelingt dann auch die Trennung von Cu und Pb in 15–18 Std., wenn eine an Butylalkohol und 3 n Salzsäure gesättigte Atmosphäre aufrecht erhalten wird. Besprüht wird mit Dithizon-Chloroform-Lösung, wodurch Hg als rosa Zone direkt hinter der Lösungsmittelfront, und anschließend Cd als Purpur-Zone kenntlich werden. Bi (purpurfarben) ist deutlich getrennt, Cu färbt sich purpurbraun; Pb wird besser an der Blaufärbung erkannt, die bei Besprühen mit Rhodizonsäurelösung auftritt. Die R_f -Werte sind für die angegebenen Bedingungen: Cu 0,20; Pb 0,27; Bi 0,59; Cd 0,77; Hg 0,81, sie ändern sich deutlich mit der Salzsäurekonzentration. Bei Amylalkohol an Stelle von Butylalkohol betragen die R_f -Werte Cu 0,07; Bi 0,36; Cd 0,63; Hg 0,71. Die Pb-Trennung gelingt hier nicht. Pb wird dann zweckmäßig durch Methylalkohol, der 5 Vol% konzentrierter Salzsäure enthält, getrennt. Mit Pyridin als Entwickler können Bi, Cu, Cd und Hg ebenfalls getrennt werden. Pb und Bi wandern hierbei nicht, Hg wird von Cd nur unvollkommen getrennt.

As, Sb und Sn müssen als niederwertige Chloride vorliegen. Als Entwickler eignet sich am besten Acetylacetone, das mit Wasser gesättigt ist und 5 Vol% konz. Salzsäure neben 25 Vol% Aceton enthält, da unter diesen Bedingungen auch Sb und Sn getrennt werden. Werden andere Entwickler benutzt, so läßt sich, nach Fixieren von As und Sb mit Schwefelwasserstoff, Sn durch Entwickeln mit anderen Lösungsmitteln in zweiter Stufe trennen. Von über 15 untersuchten Lösungsmitteln liefert jedoch Acetylacetone die besten Ergebnisse. Nach einstündiger Entwicklung wird der Streifen zur Identifizierung mit Dithizon-Chloroform-Lösung besprüht. As hat R_f 0,2, Sb 0,5, Sn wandert mit der Lösungsmittelfront.

Auch *Fe, Al und Cr* sollen als Chloride vorliegen und werden am besten mit Eisessig getrennt, der 25 Vol% wasserfreies Methanol enthält. Auch für diese Kationen sind eine ganze Reihe weiterer Lösungsmittel untersucht und als geeignet gefunden, doch ist dann die Trennung von Al und Cr unvollkommen. Werden Fe, Al und Cr als Chloride in 5 n Salzsäure aufgebracht, getrocknet und dann 12 Std in gesättigter Atmosphäre chromatographiert, wobei durch eine gesättigte Kaliumcarbonatlösung dafür gesorgt wird, daß stets geringe Feuchtigkeit herrscht, so werden alle drei Metalle getrennt. Zur Identifizierung wird der trockene Streifen der Länge nach durchgeschnitten und ein Streifen mit Alizarin-Alkohol besprüht, dann NH_3 -Dämpfen ausgesetzt und erwärmt. Al und Fe (Purpurfarbe) werden so nachweisbar. Der zweite Streifen wird erst mit wäßriger Natriumsuperoxydlösung, dann mit Benzidin-Eisessig besprüht, wodurch Cr leuchtend blau direkt neben Al erscheint.

Zur Trennung von *Ni, Mn, Co und Zn* werden die Chloride in verdünnter Salzsäure aufgebracht und nach Trocknen mit Aceton chromatographiert, das 5 Vol% Wasser und 8 Vol% konz. Salzsäure enthält. Über eine Strecke von 25 cm können dann, nach dem Trocknen und Bedämpfen mit NH_3 , durch Besprühen mit einer Mischung von Alizarin, Rubeanwasserstoffsäure und Salicylaldehyd in Alkohol Ni an der blauen, Mn und Cr an der braunen und Zn an der Lösungsmittelfront erkannt werden (R_f in der gleichen Reihenfolge: 0,07; 0,3; 0,6; 0,9).

Li, Na und K werden in neutraler Lösung als Chloride aufgebracht und mit Methylalkohol chromatographiert. Die Kennzeichnung erfolgt mit fluoresceinhaltiger Silbernitratlösung. R_f steigt von K über Na zu Li. In gleicher Weise können *F, Cl, Br und J* als Natriumsalze getrennt und im UV-Licht identifiziert werden.

1 μg Br, Cl oder J in 0,05 ml können noch nachgewiesen werden. F wandert nicht und wird durch Besprühen mit Alizarinlösung identifiziert.

Die Trennung von Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os und Au mit Methyl-äthyl-keton, dem 30 Vol% konz. Salzsäure zugesetzt sind, wird sehr eingehend diskutiert. Auch auf die Trennung von Hg mit Methylacetat, das 3 Vol% Methanol und 10 Mol% Wasser enthält, ferner von Se und Te in verdünnter salpetersaurer Lösung mit Butylalkohol und 40 Vol% Methanol, oder von Th und Sc und den seltenen Erden als Nitrate mit Tetrahydroxyvan bei Zusatz von 50 Vol% Wasser und 10 Vol% konz. Salpetersäure kann hier aber nur hingewiesen werden. K. CRUSE.

In Fortsetzung früherer Arbeiten¹ geben J. A. LEWIS und J. M. GRIFFITHS² Einzelheiten für die *Trennung von Metallen und Metallgemischen* durch Papierchromatographie bekannt. Die quantitative Bestimmung der abgetrennten Metalle oder Metallgruppen erfolgt polarographisch. Es werden Beispiele für folgende Fälle gebracht: 1. Trennung eines Metalls von einer Gruppe anderer, 2. Trennung einer Gruppe von Metallen in einzelne Metallsalze, 3. Trennung einer Metallgruppe in kleinere Gruppen. — Zu 1. wird die *Trennung des Urans* von anderen Metallen behandelt. Das Trennungsverfahren ist im wesentlichen schon von ARDEN, BURSTALL und LINSTEAD¹ beschrieben worden. Die Trennung gelingt praktisch von allen Metallen. Zur quantitativen Bestimmung wird das Papier mit dem Uranfleck verascht, die Asche wird in Perchlorsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft. Die polarographische Bestimmung erfolgt dann in einer Grundlösung von 0.1 n Salzsäure, die mit alkalilöslicher Methylcellulose gesättigt wurde. — Als Beispiel für 2. wird die *Trennung der Metalle Nickel, Mangan, Kobalt, Kupfer und Eisen voneinander* beschrieben. Zur Entwicklung des Papierchromatogramms dient eine Lösung von 50 Volumteilen Aceton, 8 Teilen konz. Salzsäure und 42 Teilen Methyl-n-propylketon. Die Lage der einzelnen Metalle wird nach erfolgter Trennung festgestellt, indem man das getrocknete Papier über Ammoniak hält und dann mit einer Mischung gleicher Volumina 0,25%iger Lösung von Rubeanwasserstoffsäure in Alkohol und 1%iger Lösung von Benzidin in 10%iger Essigsäure besprüht. Die durch charakteristische Färbungen gekennzeichneten Stücke werden verascht und die einzelnen Metalle werden dann, jedes für sich, in passenden Trägerelektrolytlösungen polarographiert. — 3. Ein Lösungsgemisch von Kupfer, Uran, Blei, Eisen, Wismut, Antimon, Cadmium, Titan, Vanadat, Molybdat kann mit 5% konz. Salzsäure enthaltendem Butylalkohol als Entwickler durch Papierchromatographie in 2 Gruppen aufgeteilt werden, nämlich in V, Cu, U, Pb, Ti einerseits und Fe, Mo, Bi, Sb, Cd andererseits. Innerhalb dieser beiden Gruppen können z. B. Vanadin, Molybdän, Titan oder Eisen, Kupfer, Uran nebeneinander in Salicylsäurelösung als Trägerelektrolyt polarographiert werden. U. FELDMANN.

Die Trennung von Strontium, Barium, Calcium und Magnesium von Kalium, Rubidium und Cäsium und von Natrium und Lithium mittels Papierverteilungs-chromatographie wurde von C. C. MILLER und R. J. MAGEE³ eingehend neu untersucht und verbessert.

Trennung des Strontiums von Ba, Ca, Mg und Alkalien. Liegen Ca, Sr und Ba als Chloride vor, so gelingt eine einwandfreie Abtrennung von 2.5–500 μg Sr

¹ ARDEN, T. V., F. H. BURSTALL und R. S. LINSTEAD, J. Chem. Soc. **1949**, 311; vgl. diese Z. **132**, 432 (1951); **136**, 160 (1952). — F. H. BURSTALL, G. R. DAVIES, R. P. LINSTEAD und R. A. WELLS, J. Chem. Soc. **1950**, 516; vgl. das vorstehende Referat.

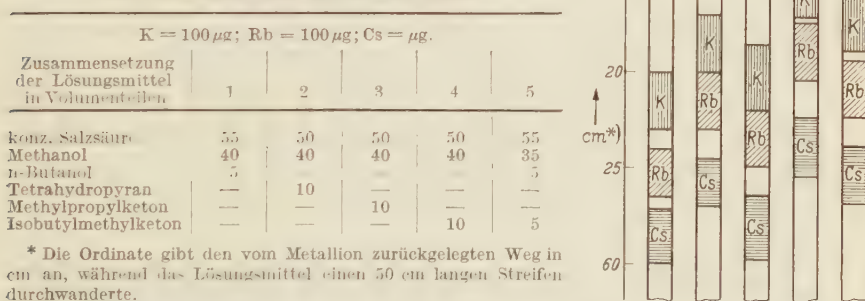
² Analyst (Lond.) **76**, 388 (1951). Chem. Res. Labor., Teddington, Middlesex.

³ J. Chem. Soc. (Lond.) **1951**, 3183 (Chem. Dept, King's Buildings, Edinburgh).

je 0,01 ml auch bei Anwesenheit von 500 μg Ba, Ca, Mg und Alkalimetall, wenn mit einer Mischung konzentrierter Salzsäure mit n-Butanol (95:5) entwickelt wird, die bei Raumtemperatur mit n-Butylechlorid gesättigt wurde. Zur Kennzeichnung des in üblicher Weise auf 1,5–4 cm breiten Papierstreifen in 3¹/₂–4 Std angefertigten Chromatogramms muß es gedämpft und in Ammoniakdampf möglichst säurefrei gemacht werden. Mit einer gesättigten Natrium-Rhodizonat-Lösung, der 25% Methanol zugesetzt werden, wird sodann besprüht und anschließend getrocknet. Sr wird je nach Menge an seiner orange- bis purpurroten Färbung erkannt und kann mit der rosa- bis kaminroten Färbung für Ba nicht verwechselt werden. Ca und Mg werden durch Besprühen mit einer 5%igen 8-Oxychinolinlösung in Methanol, Chloroform und Wasser im Verhältnis 85:10:5 und anschließendes Behandeln mit Ammoniakdampf während 1 min und Betrachten im UV-Licht identifiziert. 5 μg Ca oder Mg können an der grün-gelben, wenig haltbaren Fluoreszenz erkannt werden. Die Behandlung muß vor der Rhodizonat-Behandlung erfolgen, stört letztere aber auch nicht.

Trennung von K, Rb und Cs. Das Ergebnis eingehender Untersuchungen über eine zweckmäßige Auswahl der zur Trennung geeigneten Lösungsgemische ist für die Trennung von K, Rb und Cs als Chloride in Abb. 1 veranschaulicht. Mit Lösung Nr. 5 gelingt die zuverlässige Trennung von 5 μg K, Rb oder Cs in einer Lösung, die insgesamt 1 mg dieser Elemente enthält. Allerdings sind die R_f -Werte nicht konstant, so daß eine sichere Zuordnung der Zonen zweckmäßig durch einen bekannten Cs-Zusatz sichergestellt wird.

Abb. 1. Papierchromatographische Trennung von Kalium, Rubidium und Cäsium nach MILLER und MAGEE.



* Die Ordinate gibt den vom Metallion zurückgelegten Weg in cm an, während das Lösungsmittel einen 50 cm langen Streifen durchwanderte.

Die Identifizierung erfolgt nach Entsäuern durch Besprühen mit einer Lösung von 11,4 g Kobaltacetat-Hydrat, 12,6 g Bleiacetat-Hydrat, 20 g Natriumnitrit und 2 ml Eisessig in 150 ml Wasser, die zentrifugiert und dann mit 25% Methanol gemischt wird. Die Bestimmung von 5 μg K, Rb oder Cs wird durch Anwesenheit von 1 mg Na, Li, Ba, Ca, Sr oder Mg als Chlorid nicht gestört. Allein das Ammonium-Ion beeinflusst das Ergebnis. Bis zu 1000 μg in 0,02 ml werden nach dieser Methode quantitativ getrennt.

Trennung von Natrium und Lithium. Die Trennung von 2,5 μg Natrium von 500 μg Li oder umgekehrt in 0,01 ml gelingt am besten mit einem Gemisch von Methanol und n-Butanol (4:1). Während das Lösungsgemisch in 100 min 20 cm durchwandert, bilden sich Na- und Li-Zone in einem Abstand von etwa 8 cm (Li wandert schneller). Die Zonen können nach Besprühen mit Zinkuranylacetat-Lösung¹, der 25% Methanol zugesetzt sind, nach Trocknen im UV-Licht gut

¹ BARBER und KOLTHOFF, J. Am. Chem. Soc. 50, 1625 (1928).

erkannt werden. Größere Gehalte der übrigen Alkalimetalle, der Erdalkalien und Mg stören die Bestimmung unmerklich.

K. CRUSE.

E. C. MARTIN¹ benützt zur *papierchromatographischen Trennung von Kationen* eine Lösung von Thiocyanssäure in Butanol. Das Lösungsmittel wird wie folgt hergestellt: 50 g KCNS werden in 50 ml H₂O gelöst und in einen 250 ml-Scheidetrichter filtriert. Dann gibt man 100 ml frisch destillierten n-Butanol hinein und versetzt tropfenweise unter Umschwenken mit 9,5 ml 36 n H₂SO₄. Die Mischung wird gekühlt, vorsichtig geschüttelt und die alkoholische Schicht nach dem Abtrennen filtriert. Die klare gelbe Lösung ist etwa 14 Tage haltbar. Mit diesem Lösungsmittel können Kationen, die mit Thiocyanssäure Komplexe bilden, nach den bekannten Methoden der Papierchromatographie getrennt werden. Der Autor benützt die von L. RUTTER² beschriebene Technik. Cu und Ag bilden Niederschläge, die sich sofort auflösen und an die Lösungsmittelfront wenden (bei Ag Lichtausschluß!). Der Pb-Komplex bleibt auf der Startlinie zurück. Fe, Ni, Co und Cr bilden tiefgefärbte Komplexe mit R_F-Werten in der vorstehenden Reihenfolge: 1,00, 0,42, 1,00, 0,23. Zur Sichtbarmachung der Chromatogramme werden diese erst mit Ammoniakdämpfen und dann mit H₂S behandelt. Das Verfahren eignet sich besonders zur Trennung des Silbers von Blei.

H. SPERLICH.

Radioaktive Tracers lassen sich mit Hilfe der anorganischen Papier-Chromatographie trennen. Sie können auf diese Weise (vorerst qualitativ) bestimmt und auf ihre Reinheit geprüft werden. W. J. FRIERSON und J. W. JONES³ haben in dieser Arbeit Mischungen einer Reihe von Elementen, so Eisen-Kobalt, Eisen-Nickel-Zink, Titan-Scandium, Natrium-Kalium, Magnesium-Zink, Blei-Wismut-Polonium (aktiver Niederschlag von Radium) untersucht. Es gelingt ihnen, Substanzmengen von 10⁻¹—10⁻⁵ µg in 0,01 ml Lösung zu analysieren. Die Untersuchungsmethode bietet die Möglichkeit, den Ort eines Radioelementes auf dem Papier zu fixieren und dessen Verteilung genau zu studieren. Die Lokalisation der Aktivitätsflecken geschieht durch Autoradiographie und durch Zählrohrmessung mittels Zählrohrspalt. Radiochromatogramme werden im letzteren Fall automatisch von der Apparatur aufgenommen. Die Verfasser verwenden Whatman Nr. 1-Papier und im allgemeinen wassergesättigten Butylalkohol als Lösungsmittel, dem je nach dem zu trennenden Metallsalzgemisch eine Säure, Base, ein anderes Lösungsmittel oder ein komplexbildendes Ion zugesetzt wird.

Die Definiertheit des Fleckes ist von der Art des Zählrohrspaltes und von dessen Material sowie von den Strahlungseigenschaften der betreffenden Isotope abhängig. Die Zählrohrmessung hat vor der autoradiographischen Methode den Vorteil größerer Einfachheit und Schnelligkeit, letztere ergibt jedoch eine höhere Auflösung. Die Messungen konnten bis auf 5% reproduzierbar gestaltet werden. Die Papierchromatographie erwies sich als sehr geeignet, aktivierte Materialien, wie sie bei der Neutronenaktivierungsanalyse anfallen, auf ihre radiochemische Reinheit zu prüfen. Zumal diese Technik mit sehr geringen Substanzmengen auskommt und der Nachweis bei unwägbaren Substanzmengen nicht chemisch geführt zu werden braucht.

W. HERR.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterd.) **5**, 511 (1951). Sydney Technical College, N.S.W. (Australien).

² Analyst **75**, 37 (1950); vgl. diese Z. **135**, 53 (1952).

³ Analytic. Chemistry **23**, 1447 (1951). Oak Ridge Institute of Nuclear Studies, Oak Ridge, Tenn.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Zur Schnellbestimmung von Kohlenstoff durch Verbrennung auf nassem Wege in biochemischem Material haben J. A. THORN und PING SHU¹ einen einfachen in sich geschlossenen Apparat entwickelt. Die Probe wird mit der Oxydationslösung von VAN SLYKE-FOLCH² behandelt, im Vakuum das entwickelte CO_2 in der Wärme durch Diffusion in Natronlauge aufgefangen und darin nach Zusatz von Bariumchlorid mit Salzsäure titriert. Proben mit einem Gehalt von 0,3–15 mg C können mit einem möglichen Fehler von 0,35% in 20–25 min analysiert werden. S, N und Halogene stören nicht.

Zur Herstellung der Oxydationslösung erhitzt man das Gemisch von 12 g Chromsäure, 66 ml syrupöser Phosphorsäure und 134 ml rauchender Schwefelsäure

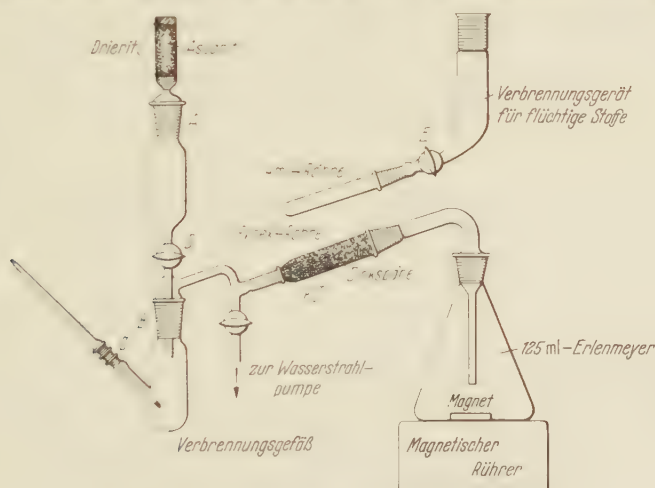


Abb. 1. Verbrennungsapparat nach THORN und PING SHU.

in einer Stopfenflasche unter gelegentlichem Umrühren auf 140–160° und hält 15 min lang auf dieser Temperatur, bis von Verunreinigungen herrührendes CO_2 entfernt ist. Die abgekühlte Lösung ist vor Staub zu schützen.

Das Muster von 0,3–15 mg Kohlenstoffgehalt, das 0,5 ml Wasser enthalten kann, trägt man in das abgeschlossene 30 ml-Verbrennungsgefäß (s. Abb. 1) zusammen mit 300 mg Kaliumjodat ein. Seitlich ist mit Schliffansatz C ein eben in die Flüssigkeit eintauchendes Thermometer eingeführt. Oberhalb des Verbrennungsgefäßes ist mit Schliff und Hahn D das 25 ml große Vorratsgefäß mit der Oxydationslösung aufgesetzt, das bei A mit absorbierenden Mitteln gegen Feuchtigkeit und CO_2 geschützt mit der Außenluft in Verbindung steht. Außerdem ist das Verbrennungsgefäß mit der durch Hahn abschließbaren Wasserstrahlpumpe und weiterhin über die mit granuliertem Jodid und Zinkdrehspänen zur Abhaltung von Säure und Jod gefüllte und öfters zu erneuernde Filterröhre mit dem 125 ml-ERLENMEYER-Kolben verbunden, so daß die Einleiteröhre 2 cm über dem Boden

¹ Canad. J. Chem. **29**, 558 (1951). Prairie Regional Laboratory of the National Research Council, Saskatoon, Sask.

² VAN SLYKE, B. D. u. J. FOLCH: J. of Biol. Chim. **136** 509 (1940).

endet; zur CO_2 -Absorption pipettiert man je nach Menge 5 ml 0,1 n bis 10 ml 0,5 n Natronlauge ein. Ein glasüberzogener magnetischer Rührer sorgt für die nötige Durchmischung. Man evakuiert sodann die Apparatur auf 20–30 mm Wasserdruck, schließt dann den Hahn zur Wasserpumpe und läßt aus dem Vorratsgefäß 5–10 ml Oxydationslösung zulaufen, so, daß keine Luft eindringt. Mit Mikroflamme erhitzt man das Verbrennungsgefäß auf 210° , entfernt die Flamme und läßt 10 min zur Absorption von CO_2 in der Natronlauge stehen. Nach dieser Zeit hebt man das Vakuum durch Öffnen des Hahnes *D* auf und titriert den Alkaliverbrauch unter Zusatz von 1–5 ml gesättigter Bariumchloridlösung zur Natronlauge mit 0,01 bzw. 0,1 n Salzsäure und Phenolphthalein (für kleine CO_2 -Mengen gibt Thymolblau einen schärferen Endpunkt). Ein Blindversuch ist gleichzeitig durchzuführen. — Für leicht flüchtige Substanzen benutzt man an Stelle des erwähnten Verbrennungsgefäßes einen besonderen Ansatz, der aus einem die Probe und Kaliumjodat enthaltenden 4 mm-Röhrchen besteht, das mit Hahn *E* mit einem Mischgefäß zur Aufnahme von 10 ml Oxydationslösung verbunden ist, dieses kann mit Schliff *B* an die gewöhnliche Apparatur angeschlossen werden. Vor Aufhebung des Vakuums schließt man Hahn *E*, damit das Proberöhrchen nicht herausrutscht. — Die obengenannten Schliffe und Hähne werden mit syruposer Phosphorsäure, die übrigen Verbindungen mit gewöhnlichem Hahnfett geschmiert. H. ZELLNER.

Die gemeinsame Bestimmung von Stickstoff und Wasserstoff in der organischen Mikroelementaranalyse empfiehlt B. WURZSCHMITT¹ an Stelle der üblichen gemeinsamen Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff. Bei dieser ist das zur Absorption der Stickoxyde verwendete Bleidioxyd häufig die Ursache von Analysefehlern, insbesondere bei der Wasserstoffbestimmung. Kombiniert man dagegen die Wasserstoffbestimmung mit der ohnedies immer durchzuführenden Stickstoffbestimmung nach Dumas, so fällt die Fehlerursache weg. Zur Ausführung der neuen Kombination sind nur kleine Änderungen an der Apparatur nach Dumas erforderlich. Das verwendete Kohlendioxyd muß sorgfältig getrocknet werden und wird dazu durch eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure und anschließend durch ein Phosphorpentoxyd-Bimssteinröhrchen geleitet. Das ohne Schnabel 550 mm lange Verbrennungsrohr aus Quarzglas ist, von der Azotometerseite aus gesehen, gefüllt mit: Etwas Kupferdrahtnetz, 60 mm Kupferoxyd-Silberbimssteingemisch (9:1), 50 mm reduziertem Kupfer, 70 mm Kupferoxyd-Silberbimssteingemisch (9:1). Zur Herstellung von Silberbimsstein wird auf Hirsekorngröße gesiebter, frisch ausgeglühter Bimsstein mit heißer, nahezu gesättigter AgNO_3 -Lösung getränkt. Nach dem Abtropfenlassen des Überschusses trocknet man bei 110°C und glüht dann im Muffelofen bei 800°C . Während der Verbrennung wird die Rohrfüllung auf mindestens $750\text{--}800^\circ\text{C}$ erhitzt. Durch das Silber wurden Halogene zurückgehalten. Der Capillarschnabel des Verbrennungsrohres ist mit einem Capillarahn mit kurzen Schenkeln verbunden, an diesen Hahn schließt sich ein gewogenes Wasserabsorptionsröhrchen (Phosphorpentoxyd-Bimsstein) und an dieses wird das Mikroazotometer in üblicher Weise angeschlossen. Der Verfasser verwendet zur Durchführung der Analyse die Verbrennung im geschlossenen Rohr mit Druckausgleichsgefäß nach W. ZIMMERMANN² und den von ZIMMERMANN konstruierten Ofen mit Automatik. Das neue Verfahren ist aber keineswegs an die Mikroausführung, an die Automatik oder an eine besondere Ofenkonstruktion gebunden. — Die Wasserstoffwerte nach dem neuen Verfahren sind sehr gut reproduzierbar, sie liegen aber bei der

¹ Chem. Ztg. **74**, 419 (1950); Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36** **37**, 614 (1951). Untersuchungs-lab. d. Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.

² Mikrochemie **31**, 42, 149 (1943).

vom Verfasser verwendeten Arbeitsweise (Mischen der Substanz mit CuO-Pulver) meist um etwa 0,1% zu hoch. Der Fehler rührt von den kleinen Spuren Luftfeuchtigkeit her, die das ausgeglühte Kupferoxyd beim Herstellen der Mischung mit der Analysensubstanz aus der Luft aufnimmt. Der Blindwert hängt von der relativen Luftfeuchtigkeit ab und es können entsprechende Korrekturen angebracht werden. Eine Korrekturentabelle ist angegeben. Die Korrekturen sind aber nur bei hohen Ansprüchen an die Analysengenauigkeit notwendig. — Die Kohlenstoffbestimmung kann in einer besonderen Probe nach irgendeinem Verfahren auf trockenem oder nassem Wege durchgeführt werden. Der Verfasser bevorzugt ein neu entwickeltes Verfahren der trockenen Verbrennung, bei welchem der Ofen, die Automatik, das Verbrennungsrohr, die Rohrfüllung und die Verbrennungstechnik genau dieselben sind, wie für die Stickstoff-Wasserstoffbestimmung beschrieben wurde. Treilgas ist bei der C-Bestimmung mit Wasserdampf beladener Stickstoff. Der Wasserdampf bewirkt eine vollständige Verbrennung auch schwer verbrennlicher Körper. Vor das gewogene CO₂-Absorptionsröhrchen ist ein nicht gewogenes Wasserabsorptionsröhrchen geschaltet. Die gemeinsame C- und H-Bestimmung wird vom Verfasser nur noch bei stickstofffreien Substanzen angewendet. Als Rohrfüllung dient nur Kupferoxyd-Bimssteingemisch, also kein Bleidioxyd.

H. FREYTAG.

Für die Mikro- und Halbmikrobestimmung von Stickstoff nach DUMAS gibt W. KIRSTEN¹ einen verbesserten Apparat an, dessen wesentliche Teile in Abb. 1 wiedergegeben sind. Für die Füllung des weit gehaltenen Verbrennungsrohres wird

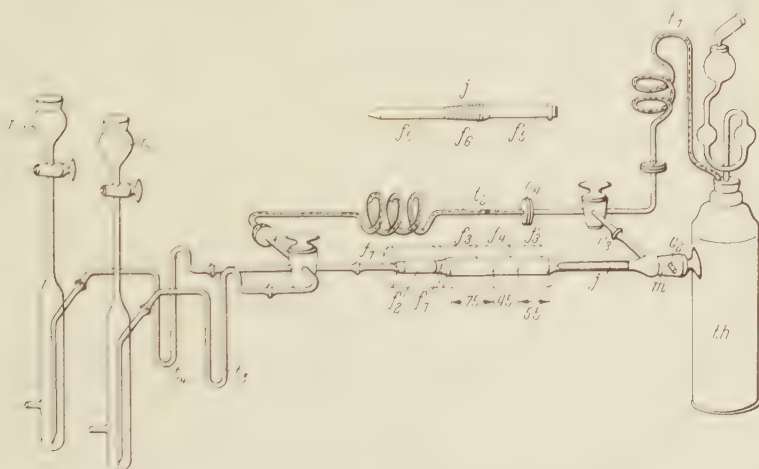


Abb. 1. Apparat zur Stickstoffbestimmung nach KIRSTEN. — C₂ C₃ C₄ Capillaren; f₁ Quarzwolle; f₂ Hopcalit; f₃ Nickeloxyd; f₄ Nickel f₅ grobes Kupferoxyd; f₆ mit grobem und feinem Kupferoxyd gemischte Probe; j Quarzkapsel; th Thermosflasche.

an Stelle des Kupferoxydes das schwerer schmelzbare Nickeloxyd angewendet. Dadurch erreicht man, daß die Verbrennungstemperatur auf 1000° C erhöht werden kann, bei welcher Temperatur auch sehr schwer verbrennliche Substanzen (Amine langkettiger Fettsäuren) vollständig verbrennen. Da bei der hohen Temperatur CO₂ bereits merklich unter CO-Bildung zerfällt, wird das Gas zur Rückoxydation

¹ Analytic. Chemistry 19, 925 (1947); 22, 358 (1950). Inst. f. medicin. Chem.-Univers. Uppsala, Schweden.

über auf etwa 110°C erhitzten Hopcalit¹ geleitet (f_2). Die zu verbrennende Probe kommt, mit CuO gemischt, in die Quarz-Kapsel j , die nach Abnehmen des Verschlusses m in das Verbrennungsrohr eingeschoben werden kann. Sie wird hier an einer bestimmten Stelle durch einen an der Innenseite des Verbrennungsrohres angebrachten Schliff festgehalten. Der CO_2 -Strom geht während der Verbrennung zum größeren Teil durch die Quarz-Kapsel, ein Teil strömt durch eine Rille im Schliff an der Kapsel vorbei. Die Kapsel wird während der Verbrennung durch 2 Teelubrenner allmählich auf $750\text{--}800^{\circ}\text{C}$ erhitzt. An dem Verbrennungsapparat sind 2 Nitrometer n_1 und n_2 vorgesehen, die wahlweise angeschlossen werden können. Dadurch wird eine rasche Aufeinanderfolge von Bestimmungen ermöglicht. Die Gaseintrittsrohre der Nitrometer sind schräg geschliffen, um kleine Gasblasen zu geben. Der CO_2 -Strom wird in bekannter Art aus Trockeneis in einer Thermosflasche (th) entwickelt. Er kann durch c_3 oder c_4 von vorne oder hinten in das Verbrennungsrohr eingeleitet oder durch c_2 ins Freie geleitet werden. Für die Schliffverbindungen dienen, um die Zerbrechlichkeit herabzusetzen, an Stelle der sonst üblichen Kegelschliffe ebene Schliffe, die durch Klemmen zusammengehalten werden, oder Kugelschliffe. t_1 und t_2 sind biegsame Metallrohre. — Mit der neuen Apparatur können Stickstoffbestimmungen rascher ausgeführt werden als nach den bisher verwendeten Methoden. Die Analysenwerte sind auf etwa $0,1\%$ (relativ) genau. In bezug auf Einzelheiten in der Durchführung der Analysen sei auf die Originalarbeiten verwiesen.

A. KURTENACKER.

Die Halogen-, Stickstoff-, Sauerstoff-, und Schwefelbestimmungen bei der Mikro-Elementaranalyse wurden von W. KIRSTEN² weiter verbessert und verfeinert. Die frühere *Halogenbestimmungsmethode*³ ist jetzt so vervollkommen, daß sie für Substanzmengen unter 1 mg anwendbar ist. Das auf dem Prinzip von GROTE und KREKELER beruhende Absorptionsgefäß besteht nunmehr aus 2 konzentrischen Röhren; die Verbrennungsgase treten zuerst in das äußere Rohr und dann durch eine Glas-sinterplatte in das innere Rohr, dessen Boden sie bildet. Die Absorptionsmittelmengen betragen 1,3 ml. In diesem kleinen Volumen bereiten die Einstellung und die Beibehaltung des pH-Wertes während der Titration Schwierigkeiten, die durch Benutzung einer Ultramikrobürette oder Anwendung einer Korrektionskurve für die Titration behoben werden. — Zu dem im vorstehenden Referat beschriebene *Stickstoffbestimmungsapparat*⁴ wurde ein Ultramikroazotometer gebaut, das der Form nach dem normalen Mikroazotometer entspricht, an der Stelle des oberen Hahnes aber einen 3-Wegehahn mit seitlichem Anschlußrohr besitzt, das mit Schlauch mit einer zweiten Hg-gefüllten Birne verbunden ist. Der gradierte capillare Teil hat 0,2 ml Volumen. Stickstoff sammelt sich unter dem Hg; beim Senken der Birne und Öffnen des 3-Wegehahns steigt die N-Blase in die Capillare, der Hahn wird geschlossen und die Gasmenge abgelesen. — Zur Vermeidung der Quarzreduktion durch Substanzruß bei der O_2 -Bestimmung nach SCHÜTZE-UNTERZAUCHER⁵ wird im Rohr eine organische Substanz verkrackt, so daß sich seine Innenwand mit einer schützenden Graphitschicht bedeckt. Das Schiffchen wird magnetisch transportiert. In der Probe

¹ Vgl. diese Z. **131**, 306 (1950).

² Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36** **37**, 609 (1951). Medizinisch-chemisches Institut der Universität Uppsala.

³ KIRSTEN, W., Sv. kem. tidskr. **56**, 248 (1944); Mikrochem. **34**, 149 (1949); vgl. diese Z. **132**, 303 (1951).

⁴ KIRSTEN, W., Analytic. Chemistry **19**, 925 (1947); **22**, 358 (1950).

⁵ Vgl. KIRSTEN, W., Mikrochem. (Wien) **34**, 151 (1949); vgl. diese Z. **132**, 922 (1951).

vorhandene Metalle legieren sich mit dem Platin des Schiffchens, übergehen beim folgenden Ausglühen in Oxyd und täuschen dahereinen zu hohen Sauerstoffgehalt vor. Man glüht daher das Schiffchen zweckmäßig vor der Analyse im H_2 -Strom aus. Die Kohlefüllung des Reaktionsrohres darf nicht körnig, sondern muß feinpulvrig und dicht sein. Die Umkehrspülung wird vor der Kohlefüllung abgezweigt. Das neu konstruierte Jodabsorptionsrohr ermöglicht direktes Auffangen in 2 ml-Brom-Na-Acetat-Eisessiglösung, wodurch schärfere Titration ausführbar ist.

Die Weiterausarbeitung der *Schwefelbestimmungsmethode*¹ ergab, daß die bei Substanzverbrennung gebildeten Phosphor- und Stickstoffhydride bei Raumtemperatur in der Lauge etwas absorbiert werden. Hält man das Absorptionsrohr auf 65–70° C, so werden sie völlig ausgetrieben. Der Verschmutzung des Rohres im Hydrierungsteil durch rotes Silicium infolge des im Oxydationsteil sich bei 1100° C verflüchtigenden Quarzes beugt man durch dessen Erhitzen mit gesondertem Ofen auf 950° C vor. Infolge Bildung von etwas elementarem Schwefel bei Reduktion muß das Titrationsergebnis mit einem anscheinend temperaturabhängigen Faktor multipliziert werden. Er beträgt bei 1160° C 1,03, bei 1200° C 1,02 und bei 1220° C 1,01. 1 mg S verbraucht 25 ml 0,01 n Thiosulfatlösung. Die Methode ist also sehr empfindlich. Der schnelle O_2 -Strom (25 ml/min) ermöglicht rasche Verbrennung, weshalb das Verfahren besonders für Spurenbestimmungen geeignet ist. Dem H_2 -Strom wird eine Geschwindigkeit von 80 ml/min erteilt.

Zur S-Bestimmung in *anorganischen Substanzen* werden die Einwaagen mit P_2O_5 gemischt und überschichtet. Beim Erhitzen wird S ausgetrieben, gleichzeitig gelangen aber große Mengen P_2O_5 in das Rohr, wovon ein kleiner Teil zu rotem P reduziert wird. Man muß daher ein P-Absorptionsrohr vor das eigentliche Absorptionsrohr schalten. Bei der Analyse sind empirische Faktoren zu verwenden, die höher als die bei Analyse organischer Substanzen gefundenen sind. Die Ursache dafür wird noch untersucht.

H. FREYTAG.

Für die Fluorbestimmung in schwer zersetzlichen organischen Substanzen empfehlen R. BELCHER und J. C. TATLOW² den Aufschluß mit metallischem Natrium in einer Nickelbombe und die darauf folgende gravimetrische Bestimmung des Fluor-Ions als Bleichlorofluorid. P. J. ELVING und W. B. LIGETT³ hatten früher den Aufschluß mit Kaliummetall vorgeschlagen. Das Kalium kann aber ohne Schaden durch Natrium ersetzt werden. Der Aufschluß mit Natriumperoxyd in einer PARR-Bombe versagt bei schwer zersetzlichen Verbindungen. — Man bringt die Probe, die 30–60 mg Fluor enthalten soll, in die verschraubbare Nickelbombe⁴ (flüssige Substanzen in einer Gelatine kapsel) und fügt das 2–3fache Gewicht an Natriumkügelchen zu. Nach dem Verschließen erhitzt man die Bombe mindestens 1 Std lang in einem Ofen auf 550–600° C. (Manche Fluorverbindungen erfordern die höhere Temperatur von 650–700° C.) Nach dem Abkühlen und Öffnen spritzt man die oberen Teile der Bombe mit einem feinen Wasserstrahl (höchstens 10 ml) in ein Becherglas ab. In dieses stellt man dann den unteren Teil der Bombe, in den man sehr vorsichtig 1 ml absoluten Alkohol zur Zersetzung des restlichen Natriums bringt. Man läßt 10 min einwirken, rührt dann mit Nickelstab um, fügt noch 2–3 Tropfen Wasser zu, um die Zersetzung zu vervollständigen und filtriert schließlich durch ein PREGLSches Sinterglasfilter. Filtrat und Waschwasser werden mit 5 n Salpetersäure gegen Methylrot als Indicator sorgfältig neutralisiert. Dann

¹ KIRSTEN, W., Mikrochem. **35**, 174 (1950); vgl. diese Z. **132**, 300 (1951).

² Analyst (London) **76**, 593 (1951). Dept. of Chemistry, Univ. Birmingham, 15.

³ Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **14**, 449 (1942).

⁴ M. STACEY, J. C. TATLOW u. W. E. MASSINGHAM: Engl. Patent-Anmeldung 3631/51.

fügt man 0,25 ml 30%ige Essigsäure zu und erwärmt auf 60–70° C. Inzwischen hat man in einem 400 ml-Becherglas 200 ml gesättigter Bleichloridlösung mit 0,5 ml 30%iger Essigsäure angesäuert und zum Sieden erhitzt. In dieser Lösung läßt man die heiße Fluoridlösung einfließen, kocht auf, läßt dann über Nacht abkühlen, filtriert durch Glasfildertiegel, bringt den Niederschlag mit 2mal 15 ml gesättigter PbCl_2 -Lösung auf das Filter, wäscht dort 3mal mit je 15 ml gesättigter Bleichlorfluoridlösung, schließlich 3mal mit je 15 ml Aceton, trocknet 20–30 min lang bei 110° C und wägt. Der Umrechnungsfaktor auf Fluor ist 0,07263. Die Resultate sind genau.

A. KURTENACKER.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Für die Bestimmung von Ammoniak in Mischungen mit Methylaminen empfehlen J. L. GOVE, H. BAUM und E. L. STANLEY¹ eine Modifikation des Verfahrens von P. LEONE², das auf der Fällung des Ammoniaks als Natriumdiammonium-hexanitritokobaltat(III) beruht. Das von verschiedenen Autoren für den gleichen Zweck angewendete HgO -Verfahren liefert schlechte Ergebnisse, da von dem HgO -Ammoniakniederschlag 5–18% Monomethylamin mitgefällt werden. Die Methode von LEONE gibt in ihrer ursprünglichen Form zu niedrige Resultate, was auf die Zersetzung der Amine durch salpetrige Säure zurückzuführen ist. Die Zersetzung unterbleibt, wenn man in neutraler und nicht in saurer Lösung arbeitet. Um quantitative Abscheidung des Ammoniaks als Kobaltat zu erreichen, fällt man unter Zugabe von Alkohol in eisgekühlter Lösung und wäscht mit NaNO_2 -Lösung, die mit $\text{Na}(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ gesättigt ist.

Ausführung: Man kühlt 50 ml 5 n Salzsäure, die mit 2 Tropfen Methylrotlösung versetzt sind, im Eisbad und leitet das zu untersuchende Gas aus der mit Gaseinlaß und -auslaß versehenen gewogenen Röhre langsam bis zum Farbumschlag des Indicators so ein, daß keine Gasblasen austreten. Das Rohr wird dann zurückgewogen. Die Lösung neutralisiert man mit 5 n Säure genau und erhält aus dem Gesamt-säureverbrauch ein Maß für die Gesamtmenge der Basen. Hierauf überspült man die Lösung in einen 500 ml-Meßkolben und füllt mit Wasser zur Marke auf. In einem weithalsigen ERLLENMEYER-Kolben mischt man 50 ml Alkohol, 20 ml Natriumnitritlösung (40 g NaNO_2 auf 100 ml Wasser) und 20 ml 20%iger $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ -Lösung, kühlt auf 5° C und fügt einen aliquoten Teil der Probelösung (höchstens 10 ml) mit höchstens 100 mg NH_3 , 70 mg CH_3NH_2 und 10 Milliäquiv. Gesamtstickstoffbasen zu. Der Kolben wird verstopft und wenigstens 3 Std bei 5° C stehen gelassen. Dann dekantiert man und behandelt den Rückstand 2mal mit je 10 ml auf 5° C gekühlter Waschlösung, die im Liter 80 g NaNO_2 , 500 ml Alkohol enthält und durch Schütteln mit $\frac{1}{2}$ g $\text{Na}(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ mit diesem Salz gesättigt wurde. Man bringt dann den Niederschlag auf das Filter, wäscht noch 10mal mit je 10 ml der kalten Waschlösung, saugt trocken, bringt Filter samt Niederschlag in einen 800 ml-KJELDAHL-Kolben, gibt einige Siedesteinchen, 250 ml Wasser und 25 ml 10 n Natronlauge zu, desitilliert Ammoniak wie üblich in vorgelegte 0,1 n Schwefelsäure und bestimmt durch Rücktitration mit Lauge. — Die Methode wurde an Mischungen von NH_3 , Methylaminen, Wasser und Methanol bekannter Zusammensetzung überprüft. Durchschnittlich wurden 99,7% des NH_3 -Gehaltes gefunden. Der mittlere Fehler beträgt 0,6%. Bei geringeren NH_3 -Gehalten sinkt die Genauigkeit.

W. DEWALD.

¹ Analytic. Chemistry **23**, 721 (1951). Rohm & Haas Co., Philadelphia, Pa.

² Gazz. chim. ital. **55**, 246 (1924); vgl. diese Z. **69**, 407 (1926).

Die photometrische Bestimmung von Acetaldehyd in Gegenwart von Äthylenoxyd kann nach A. J. NAUMOV¹ auf Grund der Farbreaktionen mit fuchsin-schwefeliger Säure oder mit m-Phenylendiamin durchgeführt werden, die Genauigkeit beträgt 1 bzw. 2‰. Zur Herstellung der fuchsin-schwefeligen Säure löst man 1 g Fuchsin in 970 ml Wasser, versetzt die Lösung mit 20 ml Natriumbisulfatlösung (30 Be) und fügt nach der Entfärbung (etwa 3 Std) 11 ml konz. Salzsäure zu. Nach 2-tägigem Stehen kann die Lösung für Analysezwecke verwendet werden. Zur Messung wird die Lösung bis auf einen Gehalt von 0,015% Fuchsin verdünnt. Salzsäures m-Phenylendiamin wird als 2%ige Lösung verwendet. — Zur Bestimmung von Acetaldehyd werden 20 ml Fuchsinlösung und 20 ml 0,009%ige Acetaldehydlösung vermischt. Nach 5 min gibt man das Gemisch in eine Küvette, mißt von 5 zu 5 min die Extinktion, bis keine Abnahme der Lichtabsorption mehr beobachtet wird. Bei der Messung mit m-Phenylendiamin wird mit unverdünnter Lösung gearbeitet. Äthylenoxyd beginnt erst bei einer Konzentration von 1% den optischen Effekt zu verstärken. Die kleinste bestimmbare Konzentration von Acetaldehyd bei der Reaktion mit Phenylendiamin beträgt 0,04%. A. TROFIMOW.

Zur Trennung von Carbonylverbindungen von niedrigem Molekulargewicht eignet sich nach F. ŠORM, M. SUCHÝ und V. HEROUT² die Überführung in die kristallinen Dinitrophenylhydrazone und die Chromatographie dieser Verbindungen an aktiviertem Calciumsulfat. Das aktive Calciumsulfat wird erhalten, indem man eine 10%ige CaCl_2 -Lösung mit der äquivalenten Menge 50%iger Schwefelsäure unter ständigem Rühren fällt, den Niederschlag bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gegen Kongorot mit kaltem Wasser wäscht, 7 Std bei 160 bis 180° (nicht höher) trocknet und durch ein feines Sieb sibt. Zur Herstellung der chromatographischen Säule verwendet man eine Suspension des aktiven Calciumsulfats in Petroläther. Das zu trennende Gemisch der Dinitrophenylhydrazone löst man in der kleinsten Menge Benzol und gießt auf die Säule, die das tausendfache Gewicht an Absorbenten gegenüber dem zu trennenden Gemisch enthält. Zur Entwicklung und zum Eluieren des Chromatogramms dient Petroläther unter einem Überdruck von etwa 200 mm Hg.

Das Verfahren wurde mit Erfolg zur Trennung von binären oder ternären Gemischen der 2,4-Dinitrophenylhydrazone von *Diäthylketon*, *Methyldiäthylketon*, *Aceton*, *Acetaldehyd*, *Propionaldehyd*, *n-Butyraldehyd*, *Formaldehyd* und *Benzaldehyd* angewendet. (Die Stoffe sind nach der zunehmenden Festigkeit der Adsorption an aktiviertem CaSO_4 angeordnet.) Die Trennung der binären Gemische irgendwelcher der angeführten Stoffe ist so vollkommen, daß sich die Schmelzpunkte der getrennten Verbindungen denjenigen der reinen Stoffe nähern. Nach einmaligem Umkristallisieren sind die Stoffe rein. A. KURTENACKER.

Über die Bestimmung von Kynurensäure (4-Oxychinolin-2-carbonsäure) und Xanthurensäure (4,8-Dioxychinolin-2-carbonsäure) berichten L. MESAJO und D. COPPINI³. — *1. Kynurensäure*: Das neue Verfahren beruht auf der Überführung dieser Verbindung in einen Chinolinfarbstoff von der von BESTHORN¹ erhaltenen Art, der jedoch lichtbeständiger ist. Hierzu wird mit PCl_5 und POCl_3 chloriert und das Chlorierungsprodukt mit Chinin zur Reaktion gebracht. Man erhält eine in Äthanol mit violetter Farbe lösliche Substanz mit einer maximalen Absorption bei 556–557 m μ . Zur Ausführung behandelt man 0,1 bis 4,0 mg Kynurensäure in einem Glasschliffkölbchen (25 ml) nach und nach mit 50 mg PCl_5 und 1 ml

¹ Ž. anal. Chim. **6**, 353 (1951) [russ].

² Chem. Listy **46**, 55 (1952) [Tschechisch]. Zentrales chemisches Institut, Prag.

³ Experientia (Basel) **7**, 20 (1951).

⁴ Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 2762 (1913).

POCl_3 . Man erwärmt 15 min über einer Mikroflamme zum Sieden und versetzt nach dem Abkühlen mit 0,1 ml reinstem, über KOH destilliertem Chinolin. Es bildet sich ein dunkelbrauner Niederschlag, den man durch sehr vorsichtigen tropfenweisen Zusatz von 95%igem Äthanol löst. Die rotviolette Färbung der alkoholischen Lösung wird nach dem Verdünnen auf 25 ml mit Äthanol gegen eine Blindlösung photometriert (Filter S 47.) Das BEERSche Gesetz ist erfüllt. Die Resultate sind gut. — 2. *Xanthuren- und Kynurensäure*: Die erste wird durch Photometrieren der bei Zugabe geringer Mengen Fe(II) -Salz auftretenden Färbung in NaHCO_3 -Lösungen ermittelt. Die Kynurensäure stört hierbei nicht. Dagegen stört die Xanthurensäure bei der Bestimmung der Kynurensäure. Durch eine kurze und vorsichtige Oxydation mit KMnO_4 wird nur die Xanthurensäure zerstört, worauf bei pH 2,0 mit Isoamylalkohol die Kynurensäure extrahiert und dann wie beschrieben bestimmt wird. Die Einwaage wird in 1%iger NaHCO_3 -Lösung gelöst und mit dieser auf 20 ml verdünnt (Stammlösung A). 8 ml davon gibt man zur Bestimmung der Xanthurensäure in einen 10 ml-Kolben, fügt 0,4 ml 1%ige $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung hinzu und füllt mit der 1%igen NaHCO_3 -Lösung auf. Man läßt 5 min stehen und photometriert die grün gewordene, wenn nötig, filtrierte Lösung mit PULFICH-Photometer, Filter S 61.

Zur Ermittlung der Kynurensäure versetzt man 10 ml von Lösung A in einem Zentrifugierröhrchen ($3,5 \times 10$ cm) nach und nach mit 1 ml n Natronlauge und 5 ml 0,1 n KMnO_4 -Lösung, läßt 5 min stehen und zerstört den Permanganatüberschuß mit etwas festem NaHSO_3 . Dann zentrifugiert man das gebildete MnO_2 ab, bringt die klare Flüssigkeit in eine andere Zentrifugierröhre und wäscht unter Zentrifugieren den Rückstand mit 3–4 ml Wasser nach. Durch tropfenweise Zugabe von 2 n Salzsäure stellt man auf pH 2,0 ein und schüttelt mechanisch 10 min mit 10 ml Isoamylalkohol (gereinigt durch Waschen mit n NaOH, n HCl, Wasser und Destillation). Das Ausschütteln wiederholt man mit 5 ml Isoamylalkohol zweimal bei jeweils 5 min Schütteldauer. Der Auszug wird mit entwässertem Na_2SO_4 getrocknet und in einen 25 ml-Schliffkolben durch Baumwolle filtriert. Aus diesem destilliert man den Hauptteil des Amylalkohols im Vakuum ab, bringt die Kynurensäure bei 105° binnen 45 min zur Trockne und verfährt weiter wie angegeben.

3. *Bestimmung im Harn*: Man verdünnt 3–5 ml Harn im Zentrifugierröhrchen mit 10 ml Wasser, bringt mit einigen Tropfen 2 n Salzsäure auf pH 1,5–2,0, fügt 10 ml gereinigten Isoamylalkohol hinzu und rührt 10 min lang. Dann überträgt man in einen Trichter mit Hahn und schüttelt zweimal mit 5 ml Amylalkohol je 5 min lang die wäßrige Flüssigkeit aus. Die vereinigten Auszüge einschließlich des zum Waschen benutzten Amylalkohols bringt man in ein anderes Zentrifugierröhrchen und schüttelt dreimal mit je 5 ml 1%iger NaHCO_3 -Lösung, 10 min lang das erste Mal, je 5 min lang die beiden nächsten Male. Die NaHCO_3 -Auszüge sammelt man in einem 20 ml-Meßkolben und füllt mit der 1%igen NaHCO_3 -Lösung zur Marke auf. Man verfährt dann wie unter 2. beschrieben. 200 μg beider Säuren lassen sich nach dieser Methode sehr genau ermitteln.

H. FREYTAG.

Einige Methoden der quantitativen Bestimmung einfacher Vinyläther werden von M. F. ŠOSTAKOVSKY, E. N. PRILEŽAeva und N. I. UVAROVA¹ an den Beispielen von Vinylpropyl- und Vinylisopropyläther überprüft. Bei der hydrolytischen Oximierung in Gegenwart von salzsaurem Hydroxylamin können nur dann befriedigende Resultate erhalten werden, wenn im Gemisch neben dem Äther nicht mehr als 20% Alkohol enthalten sind. Als Mangel der Methode erweist sich die lange Bestimmungsdauer und die Unvollständigkeit der Bestimmung in Gegenwart großer Alkoholmengen. Hydroxylaminsulfat gibt eine unvollständige Oximierung

¹ Ž. anal. Chim. 6, 348 (1951) [russ.].

und kann daher nicht verwendet werden. Für die quantitative Analyse einfacher Äther in Gemischen mit beliebigen Mengen von Alkohol wird nur die jodometrische Methode empfohlen: Man bringt in einen mit Schliffstopfen versehenen dickwandigen Kolben, der 50 ml 0,1 n Jodlösung, 50 ml Alkohol und einige Glasperlen enthält, eine Ampulle mit 0,1—0,2 g Vinyläther und schüttelt nach Zerschlagen der Ampulle 10 min. Der Kolben wird danach mit Wasser gespült und die Lösung mit 0,1 n Thiosulfatlösung titriert. Es werden 98,8—99,9% der angewandten Vinyläthermenge wiedergefunden.

A. TROTMOW.

Für die colorimetrische Tryptophanbestimmung entwickeln M. STAUB und H. BOSSHARDT¹ ein auf die ADAMKIEWICZ-Reaktion der Proteine mit Eisessig und Schwefelsäure zurückgehendes Verfahren. Die Reaktion beruht nach F. G. HOPKINS und S. W. COLE² auf dem Glyoxylsäuregehalt des Eisessigs und ist für Tryptophan spezifisch. Die Intensität der Farbreaktion weist bei einem Glyoxylsäure-Schwefelsäure-Verhältnis von 1:4 ein Maximum auf und folgt dem BEERSschen Gesetz. Der Reinheitsgrad der Schwefelsäure beeinflusst die Färbung nicht. — *Arbeitsvorschrift:* 1 ml wäßrige Tryptophanlösung wird mit 0,5 ml 95%igem Industriesprit und 2 ml Glyoxylsäure im Schüttelzylinder gemischt. Die zur Färbung erforderlichen 8 ml konz. H₂SO₄ läßt man an der Wandung entlang zufließen (wichtig für die Farbtonung!). Nach 20 min langem Kühlen auf 20°C wird die Extinktion im lichtelektrischen Colorimeter „Lumetron“ (Rotfilter 650) bestimmt. Die Eigenfärbung der Lösung wird durch eine Blindprobe ausgeschaltet, bei der an Stelle der Glyoxylsäure Wasser benutzt wird. Zur einwandfreien Bestimmung von Tryptophan in Proteinen muß eine alkalische Hydrolyse durchgeführt werden: 5 g Casein läßt man über Nacht mit 80 ml 30%iger Natronlauge stehen und kocht anschließend 15 min unter Rückfluß. 10 ml des auf 100 ml aufgefüllten Hydrolysates werden mit 10 ml 30%iger Salzsäure versetzt und mit 1 ml wird die Farbreaktion ausgeführt. — Indol und Skatol stören die Reaktion. Da Tryptophan in Äther unlöslich ist, lassen sich beide Substanzen durch Ausäthern in saurer Lösung entfernen. Glutaminsäure, Tyrosin, Histidin, Phenylalanin geben die Reaktion nicht. Der Tryptophangehalt von Casein wird mit 1,18—1,28% angegeben.

J. KOCH.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Ausführliche Angaben zur Veraschung und Mineralisation allgemein und im besonderen von Milch, Mehl, Brot, Most, Obstsaft und bromhaltigen Antiseptics macht P. NAVELLIER³.

W. DEWALD.

Zur ständigen Kontrolle der mit Benzoesäure konservierten Lebensmittel, besonders der Konfitüren, gibt H. HADORN⁴ eine einfache und zuverlässige, auch für Reihenuntersuchungen geeignete Methode an, welche statt des als Extraktionsmittel meist gebräuchlichen Äthers Chloroform verwendet und damit die Reinigung der extrahierten Benzoesäure von wachsartigen Stoffen und Häuten der Früchte erspart:

50 g Konfitüre werden mit 100 ml warmen Wassers kurze Zeit im Turmix homogenisiert und unter schwachem Saugen durch eine vierfache Lage aus Verbandgaze

¹ Mitt. Lebensmittelunters. 42, 458 (1951). Kantonales Laboratorium Zürich.

² Proc. Royal Soc. 86, 21 (1901); vgl. diese Z. 41, 715 (1902).

³ Chim. Anal. 33, 283, 315 (1951). Laboratoire municipal de Paris.

⁴ Mitt. Lebensmittelunters. 42, 226 (1951).

filtriert, welche in eine Glasnutsche eingepaßt wird. Bei Handelskonfitüren mit reichlichem Gehalt an Stärkezucker oder Pektin homogenisiert man mit nur 95 g warmen Wassers und fügt dann zur Beschleunigung des Filtrierens unter ständigem Umrühren je 2,5 ml CARREZ-Lösung I und II zu. Die Mischung (nun 150 g Gewicht) wird im bedeckten Becherglas einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und hierauf durch ein Papierfilter filtriert. Einen aliquoten Teil des Filtrates, am einfachsten 100 g $\frac{2}{3}$ der Einwaage, säuert man mit 0,5 ml konz. Phosphorsäure an, überführt in einen mit Chloroform beschickten Perforator nach PRITZKER-JUNGKUNZ¹ und erhitzt 3—4 Std lang mittels eines kleinen Sandbades. Dann destilliert man das Chloroform aus dem vorher gewogenen Kölbchen bis auf 1—2 ml vorsichtig ab, läßt den Rest des Chloroforms bei mäßiger Temperatur (40—50°) unter Durchblasen von Luft verdunsten, trocknet das Kölbchen 2 Std im Exsiccator über Calciumchlorid und wägt die Roh-Benzoesäure. Zur Bestimmung der Rein-Benzoesäure löst man den Rückstand im Kölbchen in 3—4 ml neutralisierten Alkohols und titriert mit 0,02 n Natronlauge und Phenolphthalein als Indicator auf schwach Rosa. Den Titer der 0,02 n Natronlauge bestimmt man in analoger Weise mit 30—50 mg reiner Benzoesäure. 1 ml 0,02 n Natronlauge = 2,441 mg Benzoesäure.

Genauigkeit der Methode — 5%. Die Resultate stimmen gut mit den Werten nach der Lebensmittelbuch-Methode überein. — Außer Benzoesäure lassen sich auch Salicylsäure und p-Oxybenzoesäure-äthylester durch die Perforationsmethode quantitativ aus Konfitüren isolieren. Bei der Untersuchung unbekannter Konfitüren muß deshalb durch Identitätsreaktion festgestellt werden, ob es sich um Benzoesäure oder eine andere aromatische Verbindung handelt. Am einfachsten ist eine Schmelzpunktsbestimmung des vorerst durch Sublimation gereinigten Rückstandes. Charakteristisch für Benzoesäure ist die MOHLERSche Farbreaktion.

A. GROHMANN.

Für die Bestimmung der Zuckerarten in diätetischen Nahrungsmitteln empfiehlt H. HADORN² das Verfahren von F. TH. VAN VOORST³ bei welchem Lactose und Maltose mit Hilfe von selektiv vergärenden Heferasen getrennt werden. Es werden 2 Hefestämme benötigt, die von der Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Liebefeld-Bern an Interessenten abgegeben werden.

Saccharomyces cerevisiae vergärt Maltose, Glucose, Fructose und Saccharose. *Candida pseudotropicalis* vergärt Lactose, Glucose, Fructose und Saccharose.

Die Bestimmungen der Maltose oder Lactose werden im unvergorenen Rest nach H. HADORN und TH. v. FELLEBERG⁴ durchgeführt. 1 ml 0,02 J₂-Lösung = 1,140 mg wasserfreie Maltose; 1 ml 0,02 J₂-Lösung = 0,937 mg wasserfreie Lactose.

Dextrine lassen sich bestimmen, wenn mit beiden Hefestämmen vergoren wird. Es wird zwischen *reduzierenden Dextrinen*, die im unvergorenen Rückstand direkt als Glucose bestimmt werden können und *Gesamtdextrin*, das nach Hydrolyse ermittelt wird, unterschieden. 1 ml 0,02 J₂-Lösung = 0,687 mg Glucose.

Da bei der Hydrolyse aus 90 Teilen Dextrin 100 Teile Glucose gebildet werden, gilt: Gesamtdextrin = $0,9 \times$ Glucose. 1 ml 0,02 J₂-Lösung = 0,618 mg Dextrin.

¹ Vorteilhaft ist ein vergrößertes Modell, in welchem bis 100 ml der wäßrigen Phase perforiert werden können, in verbesserter Ausführung, bei welcher das Verbindungsrohr vor der Eintrittsstelle in das Destillationsrohr in einem kleinen Bogen aufwärts geführt ist, wodurch die Lösung quantitativ in das Destillationskölbchen zurückfließt (Abbildung im Original).

² Mitt. Lebensmittelunters. 42, 23 (1951). Laboratorium V.S.K. Basel.

³ Anal. Chim. Acta 2, 813 (1948).

⁴ Mitt. Lebensmittelunters. 36, 359 (1945).

Arbeitsvorschrift: 2 g Nahrungsmittel werden im 100 ml-Meßkolben mit 80 ml heißem Wasser übergossen. Nach dem Abkühlen wird mit 1 ml Carrez-Lösung 1 + 11 gemischt, auf die Marke aufgefüllt und filtriert. Das Filtrat wird mit 0,3—0,4 kristallisiertem $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ versetzt und erneut filtriert. Je 20 ml des Filtrates werden zu Gärversuchen verwendet.

In drei 200 ml-ERLENMEYER-Kolben wird die Stammlösung (20 ml) mit 10 ml „Hefewasser“ gemischt und nach dem Verschließen mit einem Wattepfropfen auf dem Sandbad vorsichtig auf 5—10 ml eingengt. Nach dem Abkühlen wird mit je einer Öse folgender Reinkulturen beimpft und 48 Std bei 30° C bebrütet. 1. Für die Lactosebestimmung mit *Sacch. cerevis.* — 2. Für die Maltosebestimmung mit *Cand. pseudotrop.* — 3. Für die Dextrinbestimmung mit *Sacch. cerevis.* + *Cand. pseudotrop.*

Nach beendeter Gärung wird kurz aufgeköcht, in ein 100 ml-Meßkölbchen übergeführt, mit 0,5 ml Carrez-Lösung geklärt und filtriert. In großen Reagensgläsern werden 10 ml des Filtrates mit 3 ml FEHLINGScher Lösung versetzt und im Wasserbad 5 min erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Cu_2O -Niederschlag abzentrifugiert und jodometrisch titriert.

Lactose = Reduktionswert nach Versuch 1 — Reduktionswert nach Versuch 3. —
Maltose = Reduktionswert nach Versuch 2 — Reduktionswert nach Versuch 3. —
Reduzierende Dextrine = Reduktionswert nach Versuch 3.

Zur Bestimmung des *Gesamtdextrins* werden 25 ml Filtrat aus Versuch 3 im 50 ml-Meßkolben mit 3 ml 25%iger Salzsäure 1½ Std im siedenden Wasserbad erhitzt, nach dem Abkühlen neutralisiert (ca. 6 ml 4 n NaOH-Lösung) — Methylorange als Indicator — und zur Marke aufgefüllt.

Der durch Hydrolyse entstandene Zucker wird in einem aliquoten Teil der Lösung als Glucose bestimmt.

Herstellung des Hefewassers: 100 g Preßhefe werden mit ca. 350 ml Wasser 5 min unter Rühren gekocht. Man läßt die Hefe absitzen und gießt die überstehende Flüssigkeit ab. Die Hefe wird in gleicher Weise noch 2mal mit 70 ml Wasser behandelt. Die vereinigten Hefeauszüge werden mit einer kalt bereiteten Lösung von 1,7 g Albumen ex ovi in 30 ml Wasser versetzt, vorsichtig gekocht und heiß filtriert. Das Filtrat wird auf 1 l aufgefüllt, in 50 und 100 ml-Kölbchen verteilt und an 2 aufeinanderfolgenden Tagen durch Aufkochen sterilisiert.

Die Methoden bewahren sich nach Angaben des Verfassers mit gutem Erfolg bei der Untersuchung diätetischer Nahrungsmittel. Aus dem Lactosegehalt kann durch Multiplikation mit 2 die fettfreie Milchtrockensubstanz errechnet werden; aus dem Maltosegehalt läßt sich in gleicher Weise der annähernde Malzextraktgehalt eines Präparates ermitteln.

Das Verfahren zur Bestimmung von Maltose in Malzextrakten, das von der Schweiz. Lebensmittelbuch-Kommission vorgeschlagen wurde, ist nur eine konventionelle Methode, die zu hohe Werte liefert. H. HADORN¹ tritt daher für die von F. TH. VAN VOORST² ausgearbeitete biochemische Methode zur Bestimmung des wahren Maltosegehaltes in Zuckergemischen und Lebensmitteln ein (vgl. das vorstehende Referat). — Aus einer Stammlösung von 2 g Malzextrakt in 100 ml werden 20 ml in einen 200 ml-Meßkolben pipettiert, mit 10 ml „Hefewasser“ versetzt und sterilisiert. Zur Bestimmung der Maltose (Versuch 1) wird mit der Reinzuchtheфе *Candida pseudotropicalis* beimpft und 48 Std bei 30° C bebrütet. Zur Bestimmung der Dextrine (Versuch 2) wird mit der Reinzuchtheфе, *Saccharomyces cerevisiae*

¹ Mitt. Lebensmittelunters. **42**, 151 (1951). Laboratorium VSK, Basel.

² Chem. Weekblad **42**, 108 (1946); Anal. Chim. Acta **2**, 813 (1948).

beimpft und ebenfalls bebrütet. Zur chemischen Bestimmung werden die Lösungen aufgekocht, mit CARREZ-Lösung I + II geklärt und filtriert. In 10 ml der Lösungen wird das Reduktionsvermögen nach H. HADORN und TH. FELLEBERG¹ bestimmt.

Die *reduzierenden Zucker*, berechnet als Glucose, errechnen sich aus dem Jodverbrauch des Versuches 2: 1 ml 0,02 J₂-Lösung = 0,687 mg Glucose. Die *Reinmaltose* errechnet sich aus der Differenz des Jodverbrauches von Versuch 1 und 2: 1 ml 0,02 J₂-Lösung = 1,140 mg wasserfreie Maltose. Die *Gesamtdextrine* lassen sich aus dem Versuch 2 bestimmen, wenn ein aliquoter Teil der vergorenen und geklärten Lösung mit 3%iger Salzsäure 1½ Std im Wasserbad erhitzt wird. 1 ml 0,02 J₂-Lösung = 0,618 mg Dextrin.

Die Untersuchungsergebnisse des Autors zeigen, daß Trockenmalzextrakte und flüssige konzentrierte Malzextrakte etwa 50% Maltose in TS enthalten. Der Gehalt an Gesamtdextrin liegt zwischen 18 und 30%. Messungen an gelagerten flüssigen Malzextrakten bestätigen die Angaben von P. R. A. MALTHEA und F. TH. VOORST², daß sich während der Lagerung der Maltosegehalt verringert, der Glucose- und Dextringehalt dagegen erhöht.

J. KOCH.

Alkohol- und Extraktgehalt von trockenen Weinen können nach P. BÖHRINGER³ aus der Refraktion bei 20° C und dem Gewichtsverhältnis $\gamma L \frac{20^\circ}{20^\circ}$ bestimmt werden.

Bei Wein als einer wäßrigen Lösung von Alkohol und den verschiedenen Extraktstoffen bestehen, wie die Untersuchung von über 100 Weiß- und Rotweinen (Jung- und ausgebaute Weine) ergab, lineare Beziehungen zwischen den Refraktionswerten des Weines bei 20° C und des alkoholischen Destillates bzw. der Extraktlösung. Die ermittelte Molrefraktion setzt sich bis auf geringfügige Abweichungen additiv aus den Refraktionsanteilen des Lösungsmittels (Wasser) und der gelösten Stoffe (Alkohol und Extraktstoffe) zusammen. Analog der TABARIÉschen Formel $\gamma LW - \gamma LH_2O = \gamma LA + \gamma LE$ gilt zwischen diesen Werten die Beziehung: $r_{oW} + 14,5 = r_{oA} + r_{oE}$, wobei 14,5 die Refraktion des Wassers bei 20° C und r_{oW} , r_{oA} und r_{oE} die Reaktionswerte des Weines, des Alkoholdestillates und der Extraktlösung in Skalenteilen darstellen. Diese Beziehung gilt praktisch genau für Weine, deren Refraktionswerte nicht über 45 Skalenteile ansteigen. Normale Weine besitzen nie über 120 g/l Alkohol; ein anormal hoher Refraktionswert eines Weines kann deshalb nicht auf den Alkoholgehalt zurückzuführen sein. Weine, die einen Refraktionswert bei 20° C über 45 Skalenteile ergeben, enthalten daher maßgebliche Mengen unvergorenen Zuckers. Aus obiger theoretischer Grundlage und weiteren daraus abgeleiteten Formeln sowie nach experimentell festgestellten Durchschnittswerten berechnet der Verf. Tabellen zur Ermittlung des Alkohol- bzw. Extraktgehaltes von Wein aus seinem Gewichtsverhältnis $\gamma L \frac{20^\circ}{20^\circ}$ und seiner Refraktion r_{oW} .

Nach dieser Methode ist es nur notwendig, den Refraktionswert des Weines bei 20° C mit dem Eintauchrefraktometer-Prisma I und das Gewichtsverhältnis des Weines $\gamma L \frac{20^\circ}{20^\circ}$ pyknometrisch zu bestimmen. Dann können der Alkoholgehalt in g/l und der Extraktgehalt in g/l ohne jede weitere Berechnung aus den in der Originalabhandlung enthaltenen Tabellen abgelesen werden.

A. GROHMANN.

¹ Mitt. Lebensmittelunters. **36**, 359 (1945).

² Chem. Weekbad **40**, 127 (1943).

³ Z. Lebensmittelunters. **93**, 65 (1951). Landesanst. für Wein-, Obst- und Gartenbau, Neustadt a.d.W.

Auch W. JILKE¹ unternimmt den Versuch, *Alkohol- und Extraktgehalt von Wein, weinähnlichen und weinhaltigen Getränken aus Messungen der Refraktion und des spez. Gewichtes zu bestimmen*. Ohne Angaben der einzelnen Analysen wird über eigene Erfahrungen mit der herkömmlichen pyknometrischen Bestimmung von Alkohol und Extrakt berichtet, die mit der pyknometrisch-refraktometrischen Bestimmung nach A. BECKEL² oder nach G. LEHMANN und F. GERUM³ sowie der refraktometrischen Bestimmung mit Destillation nach B. WAGNER⁴ verglichen werden. — Die nach BECKEL gewonnenen Werte (55 Proben) nicht süßer Weine und Obstweine für Extrakt und Alkohol lagen im Durchschnitt um 0,04 g/100 ml höher als die rein pyknometrisch gefundenen Werte. — Für den nach LEHMANN und GERUM ermittelten Alkoholgehalt konnte im Durchschnitt eine Abweichung von $-0,1 \text{ g}/100 \text{ ml}$ ermittelt werden. Der Extraktgehalt differierte um $+0,06 \text{ g}/100 \text{ ml}$. — Die refraktometrische Bestimmung nach WAGNER (72 Proben) lieferte mittels der Alkoholtabelle von WAGNER Werte, die im Durchschnitt um $0,2 \text{ g}/100 \text{ ml}$ höher liegen. Die Extraktbestimmung (Extraktwerte wurden nach der Rohrzucker-tabelle von WAGNER berechnet) zeigte bei 63 Einzelbestimmungen einen mittleren Fehler von $-0,02 \text{ g}/100 \text{ ml}$.

Der Nachweis von Apfelwein in Wein, der durch das ausschließliche Vorkommen von Sorbit in Äpfeln ermöglicht wird und seit J. WERDER⁵ auf der Kondensation von Benzaldehyd und Sorbit beruht, wird von G. SÉRIS⁶ mit o-Nitrobenzaldehyd durchgeführt, nachdem B. BLEYER, W. DIEMAIR und G. LIX⁷ bereits auf die gut kristallisierenden Kondensate des Sorbits mit substituiertem Benzaldehyd hingewiesen haben. — Man versetzt 100 ml Wein in einem 250 ml-ERLENMEYER mit 4 g Aktivkohle, erhitzt $\frac{1}{2}$ Std lang auf dem Wasserbad, filtriert, wäscht 3 mal mit 5–10 ml dest. Wasser und engt in einer Abdampfschale auf dem Wasserbad zur Sirupkonsistenz ein. (Vorsicht! Karamelisierung ist zu vermeiden.) Nach dem Abkühlen werden 0,3–0,4 g o-Nitrobenzaldehyd und 5 ml Salzsäure zugefügt und die kompakte Kristallmasse wird gut verrieben. Man läßt die Lösung verschlossen stehen. Bei Anwesenheit von Sorbit tritt bereits nach 5 min eine Trübung ein; nach 15 Std lassen sich die Kristalle von o-Nitro-Tribenzalsorbit quantitativ gewinnen. Der Schmelzpunkt liegt bei 217°C und wird damit um 4° höher angegeben als von B. BLEYER und Mitarbeitern. Mannit, Zucker und Glycerin sollen die Reaktion nicht stören. Die Methode gestattet 4% oder mehr Apfelwein in Wein nachzuweisen.

J. KOCH.

Die colorimetrische Mikrobestimmung der Fuselalkohole bei Gärversuchen gründen S. GIERER und O. HOFFMANN-OSTENHOF⁸ auf die Farbreaktion von KOMAROWSKY⁹ mit aromatischen Aldehyden und konz. Schwefelsäure, wobei auf die

¹ Z. Lebensmittelunters. **93**, 357 (1951). Staatl. Chem. Untersuchungsanstalt, Frankfurt/M.

² Z. Unters. Lebensm. **58**, 78 (1929); vgl. diese Z. **82**, 387 (1930).

³ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **28**, 392 (1914); **31**, 184 (1916); vgl. diese Z. **60**, 201 (1921).

⁴ Dissertation 1903.

⁵ Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. **20**, 7, 245 (1929); **21**, 121 (1930), Z. Unters. Lebensm. **58**, 123 (1929); vgl. diese Z. **84**, 371 (1931).

⁶ Ann. Falsificat. et Fraudes **44**, 425 (1951). Laborat. Central du Service de la Répression des Fraudes.

⁷ Z. Unters. Lebensm. **65**, 37 (1933); vgl. diese Z. **97**, 237 (1934).

⁸ Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **38**, 232 (1951). I. Chem. Labor. Univ. Wien.

⁹ Chem. Ztg. **27**, 807, 1083 (1903); vgl. diese Z. **50**, 521 (1911).

starke Abhängigkeit der Reaktion von Temperatur, Art und Geschwindigkeit der Schwefelsäurezugabe Rücksicht genommen wird.

Arbeitsweise. Reagens: Vanillinlösung: 20 ml konz. Schwefelsäure 1.84 werden mit 2 ml einer 0,5%igen alkoholischen Vanillinlösung versetzt. — *Aufstellung einer Eichkurve:* Für Fuselölbestimmung in Gäransätzen bzw. vergorenen technischen Maischen: Es werden verschiedene Konzentrationen von Isoamylalkohol (0,03 bis 0,3 ml) in 100 ml etwa 10%igen wäßrigen Äthanol hergestellt. Das Mischungsverhältnis Äthanol : Wasser soll dem des Gäransatzes möglichst nahekommen (Dichtemessung). Als Blindprobe werden 100 ml etwa 10%iges Äthanol verwendet. Je 10 ml der Lösungen und der Blindprobe werden in 100 ml-Kolben einer Wasserdampfdestillation unterworfen, Fuselöl und Äthanol ganz langsam und unter sehr guter Kühlung übergetrieben und genau 10 ml Destillat in geeichten 10 ml-Meßkölbchen aufgefangen. 1 ml Destillat wird in einem Reagensglas mit Eiswasser von außen vorgekühlt und dann unter ständigem Schütteln des Reagensglases in der Kühlflüssigkeit langsam mit genau 2 ml der ebenfalls vorgekühlten schwefelsauren Vanillinlösung vermischt. Danach wird noch 5 min gekühlt und hierauf das Reagensglas genau 5 min lang in siedendes Wasser getaucht. Die ursprüngliche gelblich-grüne Farbe geht nach Rot bzw. bei niederen Konzentrationen nach Orange als Mischfarbe zwischen dem Gelbgrün der Lösung und dem Rot der Reaktion nach KOMAROWSKY über. Die Probe wird sofort nach dem Erhitzen wieder durch Eintauchen in Eiswasser 10 min lang gekühlt, dann langsam unter Umschütteln mit 3 ml vorgekühlten destillierten Wassers versetzt, wobei man jede Erwärmung möglichst vermeidet, und gut durchschüttelt. Die gelbe Komponente der Mischfarbe verschwindet und der Farbton geht in reines Rot über. Die Blindprobe bleibt beim Erhitzen im Wasserbad schwach gelblich-grün gefärbt und wird beim darauffolgenden Verdünnen mit Wasser praktisch völlig entfärbt. Die Extinktion der einzelnen Verdünnungen, bezogen auf die Blindprobe, wird nach genau 2 Std mit einem geeigneten Colorimeter bestimmt und gegen den Amylalkoholgehalt der Proben aufgetragen. In einem Konzentrationsbereich von 0,0003–0,003 ml Amylalkohol pro ml Probelösung verläuft die Extinktionskurve streng linear. Die *Eichkurve* für Fuselölbestimmung im *Rohsprit* wird einfach mit Lösungen von Isoamylalkohol in reinem Äthanol aufgestellt und der Rohsprit vor der Bestimmung nötigenfalls durch reinen Äthylalkohol bis zur gewünschten Fuselölkonzentration (0,0003–0,003 ml/ml Probe) verdünnt. Zur Bestimmung des Fuselölgehaltes in einer *Gärprobe* bzw. in *vergorener Maische* wird eine Probe, z. B. 10 ml des durch Zentrifugieren oder Abfiltrieren hefefrei gemachten Gäransatzes in einen 100 ml-Kolben mit Wasserdampf übergetrieben, mit einer Probe aus dem Destillat wird die Farbreaktion in gleicher Weise wie bei Aufstellung der Eichkurve durchgeführt. — Im Rohsprit können die Fuselöle, gegebenenfalls nach entsprechender Verdünnung, unmittelbar durch die Farbreaktion bestimmt werden.

Die Methode gibt auch bei sehr geringem Gehalt an Fuselöl (0,2–2 mg) und bei kleinen Mengen Probematerial (0,5 bis 1 ml) Analysenergebnisse, die mit einer Genauigkeit von $\pm 2\%$ reproduzierbar sind. Eine Fehlerquelle bleibt aber, wie auch bei den bisherigen Methoden, bestehen: die verschiedenen Bestandteile der Fuselöle geben die Farbreaktion nicht mit gleicher Intensität. Wohl geben die verschiedenen Gärungsamylalkohole gleich starke Färbung, Isobutanol bewirkt hingegen eine viel stärkere Intensität der Farbreaktion. Die Methode liefert deshalb nur Relativwerte und ist nur für die Bestimmung von Fuselölen gleicher oder zumindest sehr ähnlicher Zusammensetzung geeignet. Die Werte werden als Isoamylalkohol berechnet, mit welchem dementsprechend auch die Eichkurven aufgestellt sind.

A. GROHMANN.

Die Bestimmung der Milchsäure in vergorenen Getränken erfolgt nach E. PEYNAUD und Y. CHARPENTIER¹ durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und Bestimmung als Acetaldehyd. Das Milieu, in dem die Oxydation erfolgt, entspricht einer 0,05 n H_2SO_4 . Die störenden Zucker werden durch alkalische Behandlung ausgeschaltet. Der Einfluß des Glycerins, das in stark saurer Lösung Formaldehyd liefert, kann unter den Bedingungen dieser Methode vernachlässigt werden. Dagegen stört das in Wein ebenfalls vorkommende 2, 3-Butylenglykol, das aber durch Wegkochen oder Wasserdampfdestillation entfernt werden kann.

20 ml Wein werden in einem Zentrifugenglas mit 5 ml Bleiacetatlösung geklärt. Nach Zentrifugieren entnimmt man aus der klaren Flüssigkeit 5 ml (entsprechend 4 ml Wein) und überführt sie in einen 50 ml-Meßkolben, der bereits 1,5 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder 4 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$ enthält. Man fügt nach und nach unter ständigem Umschütteln 95%igen Alkohol zu, füllt mit Alkohol auf und filtriert nach 15minütigem Stehen. Man entnimmt 25 ml (entsprechend 2 ml Wein) und leitet solange CO_2 hindurch, bis der anfangs sich bildende Niederschlag wieder in Lösung geht. 2,3-Butylenglykol vertreibt man durch einen Wasserdampfstrom, der 500 ml Wasser entspricht, nachdem man vorher die Flüssigkeit auf 10 ml eingengt hat. Den Rückstand überführt man in den Oxydationskolben und fügt 5 ml n Schwefelsäure, 1 ml 5%ige Mangansulfatlösung, einige Bimssteinstückchen und 100 ml dest. Wasser hinzu. Der Oxydationskolben besteht aus einem Erlenmeyer-Schliffkolben, in den ein Tropftrichter mündet und der mit einem absteigenden Kühler in Verbindung steht. Man bringt nun die Flüssigkeit zum Sieden und läßt dann mit einer Geschwindigkeit von 1 Tropfen in 2 sec 0,005 n Kaliumpermanganatlösung zutropfen. Man sammelt das Destillat in einer Vorlage mit Sulfatlösung und setzt die Destillation fort, bis der Kolbeninhalt eine braune Farbe angenommen hat. Die Vorlage wird dann nach der Methode von P. JAUMES und P. ESPEZEL² mit 0,01 n Jodlösung titriert. 1 ml Jodlösung entspricht 0,45 mg Milchsäure. L. ACKER.

Zur Bestimmung von Diacetyl, Acetoin und 2,3-Butandiol in Weinbränden verwenden E. PEYNAUD und M. LAFON³ das von M. HOOREMAN⁴ vorgeschlagene Verfahren, das auf der Überführung in Dimethylglyoxim beruht, das in Form des Nickel(IV)-Komplexes colorimetriert wird. Das Verfahren wird nochmals eingehend beschrieben. J. KOCH.

Zur Bestimmung der Peroxydzahl bei Olivenöl vergleichen J. M. RODRIGUEZ DE LA BORBOLLA-Y-ALCALÁ und R. GUTIÉRREZ-G. QUIJANO⁵ die bisherigen Methoden, wobei sie insbesondere auf den in USA üblichen Nachweis von H. WHEELER und die von LEA vorgeschlagene Methodik eingehen; es wird auf eine Reihe von Fehlermöglichkeiten hingewiesen, die hauptsächlich in der Oxydation der Reaktionspartner durch den Sauerstoff der Luft, in der variablen Reaktionsfähigkeit der Peroxyde und in der Absorptionsmöglichkeit eines Teiles von in Freiheit gesetztem Jod durch das Fett selbst liegen. Von den Verf. wird eine modifizierte Arbeitsweise der Methode nach WHEELER angegeben, die nur Vergleichswerte gibt und für Reihenuntersuchungen gedacht wird. Zur Durchführung werden etwa 1 g Öl in 25 ml Aceton-Chloroform 3:2 gelöst, dazu 1 ml einer wäßrigen Lösung von KJ gegeben und diese Mischung mittels eines Rührwerks gut verarbeitet. 1 min

¹ Ann. Falsificat. et Fraudes **43**, 246 (1950).

² Ann. Falsificat. et Fraudes **41**, 384 (1948).

³ Ann. Falsific. et Fraudes **44**, 263 (1951). Station Oenologique de Bordeaux.

⁴ Anal. Chim. Acta **3**, 606 (1949); vgl. diese Z. **131**, 471 (1950).

⁵ Inform. quim. Anal. **5**, 83 (1951). Inst. Especial de la Grasa y sus Derivados. Sección de Química, Sevilla.

nach der Zugabe der KJ-Lösung werden 50 ml Wasser zugegeben und daraufhin wird unmittelbar mit 0,002 n Thiosulfatlösung titriert. Als Indicator dient Stärkelösung. Um exakte Werte zu erhalten, gibt man zu der Lösung von 25 ml Aceton-Chloroform 3:2 und 1 g Öl 2 g NaHCO_3 , stellt die Mischung 10 min in gut verschlossenem Gefäß ins Dunkle, fügt dann 2 ml einer gesättigten wäßrigen KJ-Lösung zu und stellt wiederum 1 Std ins Dunkle. Dann gibt man 50 ml Wasser hinzu und titriert unter Benutzung von Stärke als Indicator mit 0,002 n Thiosulfatlösung.

Antioxydantien. J. H. MAHON und R. A. CHAPMAN¹ geben einen Bericht über die Methode der *Bestimmung von Antioxydantien in Schweineschmalz und Speck*. Es wird besonders von den vier Antioxydantien *Propylgallat (PG)*, *Oxyanisol-butyläther (BHA)*, *Nordihydroguajarsäure (NDGA)* und *Tocopherol* als wichtigste Präparate zur Stabilisierung von *Speck* und *Schweineschmalz* gesprochen. Durch orientierende Vorversuche konnte festgestellt werden, daß das Ferro-tartrat-Reagens für PG und Ferrichlorid plus α, α' -Dipyridyl für BHA, NDGA und für Tocopherol geeignet sind. Die Abtrennung der Antioxydantien durch Behandeln der Fette mit Wasser führte zu keinem verwertbaren Ergebnis, so daß als Extraktionsmittel 72°ige Alkohol gewählt wurde. Auch hierbei konnten z. B. wegen ihrer ähnlichen Löslichkeiten PG und NDGA, sofern sie im Gemisch vorlagen, nicht vollständig getrennt werden; in Canada und in USA werden aber niemals die beiden genannten Präparate in Mischung zugesetzt. So kann PG durch Extraktion mit Wasser und NDGA durch Behandeln mit 72°igem Alkohol erhalten und nachgewiesen werden. Zur colorimetrischen Bestimmung von PG dient Ferrotartrat in der von S. GLASTONE² angegebenen Herstellungsweise. Der mit PG gebildete Farbkomplex zeigt ein Maximum der Absorption bei 540 m μ und innerhalb von 60–360 mg PG pro 25 ml Lösung herrscht das BEERSche Gesetz. Bei dem Nachweis von BHA und NDGA erhält man ein Maximum der Farbbildung, wenn man 2 ml einer 0,2°igen Ferrichlorid-Lösung ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und 2 ml einer 0,2°igen α, α' -Dipyridyllösung der Lösung mit den beiden Präparaten zufügt, sofern die Lösung nicht mehr als 50 mg in 8 ml 82°igem Alkohol (BHA Extrakt in 5 ml 72°igem Alkohol plus 3 ml 100°igem Alkohol) enthält. Innerhalb einer vorhandenen Menge der beiden Präparate von 10–50 mg in 12 ml Lösung gehorcht der gebildete Farbstoff dem BEERSchen Gesetz. Für die Bestimmung von Tocopherol wendet man 2 ml einer 0,2°igen Ferrichloridlösung und 2 ml einer 0,2°igen α, α' -Dipyridyllösung an. Die Bestimmung von Tocopherol kann nur bei Abwesenheit der anderen Antioxydantien vorgenommen werden. Einzelheiten der Methoden vgl. Original.

Das von J. H. MAHON und R. A. CHAPMAN³ zur Bestimmung von *Oxyanisol-butyläther* verwendete Reagens (Eisen(III)-chlorid – α, α' -Dipyridyl) ist lichtempfindlich und für das Antioxydans nicht spezifisch. Die Verfasser⁴ schlagen deshalb das von H. D. GIBBS⁵ als empfindliches Reagens auf Phenole erkannte 2,6-Dichlorchinonchlorimid vor, das spezifisch auf Oxyanisolbutyläther in Gemisch mit anderen üblichen Antioxydantien ist. Wie die Verf. bereits früher berichteten³, läßt sich das Antioxydans mittels 72°igem Äthylalkohol aus den Petrolätherlösungen der Fette herauslösen. Die für die Bestimmung geeignete Wasserstoffionenkonzentration wurde mit $\text{pH} \approx 9,4$ gefunden. Zur Entwicklung der Farbe arbeitet man mit 12 ml

¹ Analytic. Chemistry **23**, 1116 (1951). Food a. Drugs Lab., Dept. of National Health a. Welfare, Ottawa, Canada.

² Analyst. **50**, 49 (1925); vgl. diese Z. **85**, 471 (1931).

³ Vgl. das vorstehende Referat.

⁴ J. H. MAHON und R. A. CHAPMAN, Analyt. Chemistry **23**, 1120 (1951).

⁵ J. of Biol. Chem. **72**, 649 (1927).

einer 72%igen alkoholischen Lösung des Präparates plus 2 ml einer 0,1%igen Lösung von 2,6-Dichlorchinonchlorimid in absolutem Äther und 2 ml einer 2%igen Borax-pufferlösung. Nach 15 min wird das Maximum der Intensität erreicht und die blaue Indophenolfarbe ist 5 Std beständig. Die Farbmessung erfolgt bei 620 m μ , bei welcher Wellenlänge die anderen Antioxydantien wenig stören. Die beigegebenen Analysen zeigen eine gute Übereinstimmung. E. BAERTICH.

Die *Tocopherol-Bestimmungsmethode* von EMMERIE und ENGEL, die auf der Reduktion von Eisen(III)-chlorid durch Tocopherol und Messung der Farbtintensität mit *a, a'*-Dipyridyl beruht, wird auch von SUKHAMOY BHATTACHARYA und U. P. BASU¹ zur Bestimmung von Antioxydantien angewendet. Die Antioxydantien *Propyl- und Äthylester von Gallussäure* und der *Monomethylester von Hylechinon*, in Alkohol gelöst (40 mg/ml), werden mit 80%igem Alkohol auf 22 ml aufgefüllt, dann mit 1 ml Dipyridyllösung in Alkohol (1 mg/ml) und schließlich mit 1 ml Ferriehlorid in Alkohol (0,832 mg FeCl₃ · 6 H₂O/ml) versetzt. Die Farbe verändert sich in den ersten 10 min stark, kann dann aber colorimetrisch bestimmt werden und bleibt besonders beim Hydrochinon-Äther 40 min konstant. Ölsäure-Äthylester und Arachisöl hemmen die Farbbildung. Diese Hemmung muß in Sonderversuchen festgestellt und in Rechnung gesetzt werden. K. HINSBERG.

Für die *Mikrobestimmung von Blei in Mehl* gibt H. V. HART² ein Verfahren an, das darauf beruht, daß man nach einer trockenen Veraschung des organischen Materials das Blei als Diäthylthiocarbamat-Komplex colorimetrisch bestimmt.

Diäthylammonium-diäthylthiocarbamat-Lösung: Man verdünnt 3 ml redestill. Diäthylamin mit Chloroform zu 10 ml und fügt unter Rühren allmählich 1 ml redestill. Schwefelkohlenstoff zu, den man vorher ebenfalls mit Chloroform auf 10 ml verdünnt hat. 5 ml dieser wöchentlich frisch zu bereitenden Stammlösung werden zum Gebrauch mit Chloroform auf 100 ml verdünnt.

25 g Mehl werden in einer Quarzschale 16 Std im Muffelofen bei 450–500° C verascht. Die nicht rein weiße Asche wird mit wenig HNO₃ befeuchtet, vorsichtig getrocknet und noch einmal kurz geglüht. Die Asche ist mit 5 ml 5 n Salzsäure und 25 ml Wasser aufzunehmen und kurz in leichtem Sieden zu halten. Die salzsaure Lösung wird im Schüttelzylinder auf 40 ml aufgefüllt, mit einer 50%igen Ammoniumcitratlösung (mit Dithizon gereinigt) auf pH 3–4 eingestellt und 3mal mit 5 ml der Diäthylthiocarbamatlösung in Chloroform ausgeschüttelt. Die Auszüge werden in einem Mikro-KJELDAHL-Kolben gesammelt, mit 2 ml H₂SO₄ (1 + 1) versetzt und nach dem Abdunsten des Chloroforms (Wasserbad) vorsichtig über kleiner Flamme verascht (Zusatz von 2 Tropfen HNO₃ zur Oxydation). Nach dem Erkalten wird der Rückstand auf 15 ml ergänzt und nach Zusatz von 2 ml 50%iger Ammoniumcitratlösung bis zur alkalischen Reaktion mit Ammoniumhydroxyd (D 0,88) versetzt, gekühlt und 1 ml einer 10%igen KCN-Lösung zugefügt. In einem Schüttelzylinder wird die Lösung dann zweimal mit 10 ml einer Dithizonlösung (10 mg/l l) 1 min lang ausgeschüttelt.

Die Chloroformlösungen sind zu vereinen und nacheinander mit 15 ml und mit 10 ml 1%iger HNO₃ zu extrahieren. Schließlich werden die salpetersauren Lösungen mit 1%iger Salpetersäure auf 25 ml für je 10 μ g Blei aufgefüllt. 25 ml dieser Lösung werden nach Zusatz von 5 ml Ammoniumcyanid-Lösung (100 ml 10% KCN-Lösung, carbonatfrei, werden mit 19,1 g NH₃ auf 500 ml aufgefüllt) mit 12,5 ml Dithizonlösung (4 mg in 1 l Chloroform) 1 min extrahiert. Der Chloroformauszug wird

¹ J. Indian Chem. Soc. **28**, 371 (1951). Bengal Immunity Res. Inst., Calcutta, 16.

² Analyst. (Lond.) **76**, 692 (1951). Research Association of British Flour-Millers Cereals Research Station, St. Albans, Herts.

colorimetriert, indem im „Spekker Absorptiometer“ unter Verwendung eines Ilford-Filters 604 bei 510 m μ die Absorption gemessen wird. Blindbestimmungen sind gleichzeitig auszuführen. Der Bleigehalt der Lösung kann aus einer Vergleichskurve (0–10 mg) bestimmt werden.

Der Bleigehalt von 23 untersuchten Mehlen lag zwischen 0,03 und 0,2 Teilen je Million und betrug im Mittel 0,1 Teile je Million.

Zur Bestimmung der schwefligen Säure in getrockneten weißen Kartoffeln schlagen E. F. POTTER und C. E. HENDEL¹ unter Anleihen an die Titrationsmethode von A. N. PRATER, C. M. JOHNSON, M. F. POOL und G. MACKINNEY² eine Methode zur direkten Titration vor, bei der die störenden reduzierenden Substanzen nach Binden der schwefligen Säure an Formaldehyd bestimmt werden.

Die getrockneten Kartoffeln müssen auf eine bestimmte Korngröße gemahlen werden, wozu die WILEY-Mühle mit einem 2 mm-Sieb vorgeschlagen wird. Falls diese nicht zur Verfügung steht, empfehlen die Verfasser die zerriebenen Kartoffelstücke zu benutzen, die sich mit einem Sieb mit 20 Maschen absieben lassen, aber ein solches mit 40 Maschen nicht passieren.

Arbeitsgang: In zwei 600 ml-Bechergläsern werden je 8 g gemahlene Kartoffeln mit 400 ml Wasser und 5 ml 5 n Natronlauge übergossen. Titration I: (T. I.). In das I. Becherglas gibt man nach 20 min langem Stehen 7 ml 5 n Salzsäure, rührt vorsichtig um — keine Luft einrühren — und titriert sofort mit 0,02 n Jodlösung — 10 ml 1%ige Stärkelösung als Indicator. — Titration II: (T. II.). In das zweite Becherglas gibt man 7 ml 5 n Salzsäure und 10 ml 36%igen Formaldehyd. Nach 10 min wird unter mechanischem Rühren schnell titriert, indem man die zur Oxydation erforderliche Jodmenge bis auf wenige Zehntel Milliliter in einem Guß zulaßen läßt. Die Titration ist beendet, wenn die Blaufärbung 15 sec anhält.

Der Gehalt an schwefliger Säure errechnet sich, wenn 8 g Kartoffeln eingewogen werden, nach folgender Formel:

Differenz der verbrauchten Jodmenge T. I.—T. II. $\cdot$ Normalität der Jodlösung $\times$ 4000 = %₀₀ Sulfid als SO₂.

Eine Methode zur Bestimmung der Brenzcatechin-Oxydase beschreibt M. MILNER³. Die Methode beruht darauf, daß das fermentativ zu o-Benzochinon oxydierte Brenzcatechin durch l-Ascorbinsäure reduziert wird. Der Verbrauch an l-Ascorbinsäure wird in bekannter Weise mit 2,4-Dichlorphenol-indophenol gemessen und die Enzymaktivität in mg l-Ascorbinsäure ausgedrückt, die durch 1 g trockenes Enzymmaterial innerhalb 1 Std unter den Versuchsbedingungen zerstört wird. In einen 125 ml-ERLENMEYER-Kolben wägt man das zu untersuchende pflanzliche Material (Weizen oder Weizenkleie) ein. (Es soll nur so viel Enzymmaterial eingewogen werden, daß höchstens die Hälfte der zugesetzten l-Ascorbinsäure zerstört wird.) Nun fügt man 5 ml dest. H₂O, 25 ml Citrat-Phosphat-Puffer pH 5,2 (1 l 0,2 m Citronensäurelösung + 1 l 0,4 m Na₂HPO₄-Lösung), 10 ml 1%ige Ascorbinsäurelösung und 10 ml frisch bereitete 1%ige Brenzcatechinlösung zu und schüttelt den Kolben 1 Std im Thermostaten bei 25° C unter gleichzeitigem Einleiten von Sauerstoff. Nach beendeter Reaktionszeit pipettiert man in den Kolben 50 ml Metaphosphorsäure-Essigsäurelösung (80 ml Eisessig mit 800 ml dest. H₂O verdünnt, mit 30 g Metaphosphorsäure versetzt auf 1 l aufgefüllt) und nimmt den ERLLENMEYER aus dem Thermostaten. 10 ml der filtrierten Reaktionsmischung

¹ Food Technol. 5, 473 (1951). Western Regional Research Laboratory, Albany, California.

² Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. 16, 153 (1944).

³ Cereal Chem. 28, 435 (1951). Kansas Agricultural Experiment Station, Manhattan, Kansas.

werden mit Dichlorphenol-indophenollösung titriert. Um die mg l-Ascorbinsäure zu erfassen, die durch o-Benzochinon zerstört wurde, muß ein Blindversuch ohne Enzympräparat angesetzt werden, der die unter den Versuchsbedingungen nicht enzymatisch oxydierte l-Ascorbinsäure erfaßt.

Nach der vorstehend beschriebenen Methode prüfen M. MILNER und M. R. GOULD¹ verschiedene Weizensorten auf ihre *Phenoloxydase-Aktivität*. Die Sorten „harter roter Winterweizen“ und „harter roter Frühjahrsweizen“ enthalten in der Kleie die 4fache Brenzcatechin-Oxydase-Aktivität verglichen mit dem ganzen Weizen. Die Untersuchungen zeigen, daß die Phenoloxydase-Aktivität vom Phenolsubstrat bestimmt wird. Außer mit Brenzcatechin wurde die Aktivität auch mit Gallussäure, Pyrogallol, p-Kresol und Phenol getestet. Während die Gallussäure hemmend auf die Fermentreaktion wirkt, nimmt bei den anderen Phenolen die Aktivität mit steigendem Hydroxylgehalt zu. Wenn man die mit Brenzcatechin meßbare Oxydase-Aktivität mit 1 bezeichnet und die mit p-Kresol und Pyrogallol meßbare darauf bezieht, kann man feststellen, daß bei beiden untersuchten Weizensorten (5 Proben harter, roter Winterweizen + 4 Proben harter, roter Frühjahrsweizen) mit zunehmender Brenzcatechin-Oxydase-Aktivität die „relative“ Pyrogallol-Oxydase-Aktivität sinkt. Diese Tatsache läßt vermuten, daß im Weizen 2 verschiedene Oxydasen vorkommen und der Oxydasentest zur biochemischen Bestimmung von Weizensorten dienen kann.

Die Carotinbestimmung in Alfalfa-Mehl nach der Methode von R. E. SILKER, W. G. SCHRENK und H. H. KING² liefert, wie C. T. PUMPELLY, H. L. MITCHELL und R. E. SILKER³ beobachteten, höhere Werte als die Bestimmung nach der A.O.A.C.-Methode. Die Verfasser untersuchten die Ursachen, die hierfür verantwortlich sind. Nach der *A.O.A.C.-Methode* werden 2–4 g Alfalfa-Mehl 1 Std mit 10 ml 30%igem Aceton (gelöst in Skellysolve B) unter Rückflußkühlung gekocht. Das Filtrat verdünnt man mit 100 ml „Skellysolve B“ und chromatographiert es auf eine Magnesiumoxyd-Supercel-Mischung. Das Carotin wird mit 50 ml einer 9%igen Acetonlösung in Skellysolve B eluiert. Bei der *SILKER-SCHRENK-KING-Methode* läßt man das Alfalfa-Mehl über Nacht mit 60 ml 30%igem Aceton (gelöst in Skellysolve B) ausziehen, filtriert und wäscht den Rückstand gut mit Skellysolve B aus. Die vereinigten Filtrate werden auf 40 ml konzentriert und wie oben angegeben chromatographiert. Das Eluieren wird mit 4%iger Acetonlösung solange durchgeführt, bis die abtropfende Flüssigkeit farblos ist.

Die A.O.A.C.-Methode liefert nur dann die gleichen Carotinwerte, wie die SILKER-Methode, wenn statt mit 50 ml Elutionsflüssigkeit mit 100 ml gearbeitet wird.

Das Einweichen des Alfalfa-Mehls über Nacht nach der SILKER-Methode wird für schnelles Arbeiten als lästig empfunden, zumal die Untersuchungen zeigen, daß das Carotin bei Zimmertemperatur erst nach 18 Std vollkommen extrahiert ist.

Die A.O.A.C.-Methode kann noch verbessert werden, wenn man an Stelle der Extraktion unter Rückfluß eine Perkolation im „Goldfisch-Extraktor“ anwendet, die zwar keine höheren Ausbeuten bringt, aber das lästige „Stoßen“ vermeidet und ein Filtrieren der Flüssigkeit erspart.

Die chemischen, physikalisch-chemischen und physikalischen Methoden der Sterilisation von Milch im Hinblick auf ihre Brauchbarkeit für die analytische Untersuchung werden von M. VOIRET⁴ besprochen. — Die reine *chemische Konser-*

¹ Cereal Chem. **28**, 473 (1951). Kansas Agr. Expt. Station, Manhattan, Kansas.

² Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **16**, 513 (1944).

³ J. Assoc. Off. agricult. Chemists **34**, 821 (1951). Kansas Agricultural Experiment Station, Manhattan, Kans.

⁴ Ann. Falsificat. et Fraudes **44**, 284 (1951). Laboratoire Municipal de Lyon.

vierung ist wenig geeignet. Antiseptika wie Phenol, Kresol, Salicylsäure u. a. sind nicht in der Lage, die Fermente der Milch zu hemmen. Sie wirken als Inhibitoren der Fermentreaktion, so daß je nach der Lagertemperatur nach 3—6 Tagen die Milch koaguliert. Kupfer- und Quecksilbercyanide inaktivieren zwar die Fermente, ihre Anwendung ist jedoch wegen der Giftigkeit nicht zu empfehlen. Quarternäre Ammoniumverbindungen wirken stark bactericid. Für die Konservierung der Milch sind sie wegen ihres Chlorgehaltes nicht geeignet. — *Physikalisch-chemische Konservierungsmethoden*, die auf einer Senkung des p_H -Wertes unter 2 oder Erhöhung des Redoxpotentials (r_H) auf 28—29 beruhen, erweisen sich auch nicht brauchbar. — Unter den *physikalischen Methoden* erscheint die der Sterilisation noch am geeignetsten zu sein. Verfasser schlägt daher vor, die für chemische Untersuchungen bestimmte Milch im Autoklaven bei 55—70° in Gegenwart von Salicylsäure 1 Std zu sterilisieren. Es genügt eine Konzentration von 0,5—1 g je Liter. Am besten wird die Salicylsäure in Form einer gesättigten Lösung in Amylalkohol benutzt.

Die Fettbestimmung nach Gerber in der Milch unterliegt, wie bekannt, gewissen Ungenauigkeiten, die schon von G. RÖDER¹ diskutiert wurden. Das genaue Ablesen der GERBER-Röhrchen bereitet die größten Schwierigkeiten. G. POSTHUMUS² hat daher einen Apparat gebaut, der das Ablesen der Röhrchen nach dem Zentrifugieren im Wasserbad bei 60° C gestattet. Der Apparat besteht aus einem elektrisch beheizten Wasserbad mit eingelassenen Glasfenstern, in den gleichzeitig 24 oder 32 GERBER-Röhrchen auf einer drehbaren Unterlage eingestellt werden können. Durch Zylinder wird die vertikale Stellung der Röhrchen gewährleistet. Jedes Röhrchen kann durch einen sinnvollen Mechanismus einzeln vor das Glasfenster gestellt werden, wobei durch eine besondere Mechanik der Gummistopfen des Röhrchens angepreßt werden kann, so daß der Meniskus des Fettes auf die Gradeinteilung genau einstellbar wird. Eine Lupe gestattet eine exakte Ablesung. Bei Reihenuntersuchungen ermöglicht der Apparat ein müheloses und schnelles Arbeiten.

Die Methoden der Fettbestimmung in der Milch nach GERBER und RÖSE-GOTTLIEB führen nach L. RADEMA und H. MULDER³ zu abweichenden Ergebnissen. Die Beziehung beider Methoden wird durch folgende Gleichung gegeben:

$G = 1,040 \cdot RG - 0,070$ (G = Fettgehalt nach GERBER; RG = Fettgehalt nach RÖSE-GOTTLIEB).

Es werden die Möglichkeiten besprochen, die zu einer Verbesserung der Bestimmung nach GERBER führen können. Neben dem Gebrauch obiger Formel, einer Korrektions-tabelle oder einer graphischen Darstellung zur Korrektur der abgelesenen Gerbergrade wird der Gebrauch eines anders graduierten Röhrchens diskutiert.

Verfasser erblicken die sinnvolle Korrektur der Methode in einer Änderung des Volumens der Milchpipette. Bei Benutzen einer 11 ml-Pipette stimmt nur bei einem MilCHFettgehalt von 1,75% der nach GERBER abgelesene Wert mit dem wahren Fettgehalt überein. Bei Verwenden einer Pipette von 10,77 ml läßt sich für einen Fettgehalt von 2,64—4,88% der Fehler auf 0,02% beschränken. Da in Holland der mittlere Fettgehalt der Milch bei 3,75% liegt, wird die Benutzung einer 10,77 ml-Pipette empfohlen.

¹ Milchwirtsch.-Forsch. **20**, 200 (1940).

² Nederl. Melk en Zuiveltijdschr. **5**, 10 (1951). Gelders-Overijsselse Bond van Coöperatieve Zuivelfabrieken.

³ Nederl. Melk en Zuiveltijdschr. **5**, 104 (1951). Netherlands Inst. Agricult. Res. (NIZO) Hoorn u. Labor. f. Dairying, Agricult. Univ. Wageningen.

Für die Bestimmung der Citronensäure in Milch verwendet J. SARUDI¹ die von O. REICHARD² in die Weinalalyse eingeführte Methode: 50 ml Milch werden in 100 ml-Meßkölbchen mit 10 ml 15%iger Kieselwolframsäure-Lösung und 20 ml H_2SO_4 (1 — 1) versetzt, gut geschüttelt und nach 15 min bis zur Marke aufgefüllt. Nach dem Klären der überstehenden Flüssigkeit filtriert man ab und versetzt 50 ml Filtrat im 100 ml-ERLENMEYER mit 10 ml H_2SO_4 (1 — 1) und 3 ml 50%iger KBr-Lösung. Das Gemisch wird auf 0 — 5° abgekühlt und tropfenweise unter Schütteln mit 5 — 6%iger $KMnO_4$ -Lösung bis zum Auftreten einer Trübung versetzt. Nach 10 — 15 min langem Stehen auf dem Eis oxydiert man solange weiter, bis eine Mangandioxydausscheidung stattfindet, die auch nach 1 Std Stehen im Eisschrank nicht verschwinden darf. Schließlich wird die Braunstein-Fällung durch 50%ige KBr-Lösung entfernt und der weiße bis gelblich-weiße Niederschlag durch einen Filtrierigel 1 G4 oder A_2 abgesaugt, mit Pentabromaceton haltigem Wasser (bei 18° C 52,5 mg Pentabromaceton in 100 ml Wasser gelöst) mehrfach ausgewaschen und nach dem Trocknen über Schwefelsäure gewogen. Der Umrechnungsfaktor für Citronensäure beträgt 0,4642.

Für die quantitative Bestimmung der quaternären Ammoniumverbindungen in der Milch und im Wasser verwenden J. PIEN, J. M. DESTRAUT und ROCHELLE³ die Methode von M. E. AUERBACH⁴, die darauf beruht, daß die quaternären Ammoniumverbindungen mit Bromphenolblau wasserunlösliche, aber in organischen Lösungsmitteln lösliche, gefärbte Verbindungen liefern. (Derivate von quaternären Ammoniumverbindungen finden in steigendem Maße als ausgezeichnete Desinfektions- und Reinigungsmittel Anwendung.)

Die Bestimmung in Milch wird wie folgt ausgeführt: In ein 250 ml-Beecherglas bringt man 20 ml Milch, 50 ml dest. H_2O und unter Umschütteln tropfenweise 20 ml 10%ige Essigsäure. Man kocht 5 min, läßt bis zum völligen Absetzen des koagulierten Albumins stehen, filtriert und wäscht 5—6 mal mit 10 ml kaltem Wasser nach. Das Filtrat wird im siedenden Wasserbad auf 1 — 2 ml eingengt, mit wenig Wasser aufgenommen und mit 5 ml einer 10%igen Lösung von wasserfreier Soda versetzt. Es bildet sich ein feiner Niederschlag, von dem nach kurzem Stehen abfiltriert wird. In einem 250 ml-Scheidetrichter schüttelt man die wäßrige Lösung nach Zusatz von 1 ml Bromthymolblau-Lösung (40 mg gelöst in 100 ml dest. H_2O , das 1 ml 0,1 n Sodalösung enthält) mit 10 ml Chloroform aus. Bei Vorhandensein von quaternären Ammoniumverbindungen färbt sich die Chloroformlösung. Es muß stets so viel Farblösung zugesetzt werden, daß die wäßrige Phase gefärbt bleibt. Die Chloroformlösung wird zentrifugiert (6000 Umdrehungen) und photometriert (Gelbfilter). Der Gehalt der Lösung an quaternären Ammoniumverbindungen wird aus einer Eichkurve ermittelt, die unter gleichen Versuchsbedingungen aufgestellt wurde. 5 Teile von quaternärem Ammonium in 1 Million Teilen Milch können auf diese Art bestimmt werden. *In Wasser* wird die Bestimmung folgendermaßen ausgeführt: In einem verschließbaren Reagensglas (22 x 220 mm) schüttelt man 25 ml des zu untersuchenden Wassers mit 2,5 ml der 10%igen Sodalösung und 1 ml Bromthymolblaulösung mit 10 ml Chloroform aus. Die Chloroformlösung wird photometriert. J. KOCH.

Die Bestimmung von DDT in Milch nach M. S. SCHECHTER, M. A. POGORELSKIN und H. L. HALLER⁵ ist ein langwieriges Verfahren, bei dem jede zeitsparende

¹ Z. Lebensmittelunters. **94**, 97 (1952); Chem. Untersuchungsamt Szeged, Ungarn

² Z. Unters. Lebensm. **68**, 138 (1934); vgl. diese Z. **99**, 138 (1934).

³ Ann. Falsificat. et Fraudes **44**, 290 (1951).

⁴ Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **16**, 739 (1944).

⁵ Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **19**, 51 (1947); vgl. diese Z. **129**, 306 (1949); **131**, 323 (1951); **134**, 269 (1952).

Verbesserung zu begrüßen ist. H. D. MANN und R. H. CARTER¹ konnten eine derartige Vereinfachung durch Extraktion des Milchfettes mit Chloroform in gepufferter Lösung nach Abscheidung des Fettes mittels Eisessig erzielen. Man schüttelt 50 g Milch im 500 ml-Scheidetrichter mit 35 ml Eisessig, fügt 45 g Kaliumacetat zu, schüttelt um und extrahiert mit 150 ml Chloroform. Die Chloroformschicht wird durch einen in einem Gooch-Tiegelvorstoß befindlichen Wattepfropfen in einen 500 ml-Scheidetrichter filtriert. Die Extraktion wird mit weiteren 150 ml Chloroform wiederholt. Die filtrierten Extrakte werden vereinigt; sie enthalten fast alles Fett und das DDT. Ein eventueller dritter Extrakt ist gesondert aufzufangen. Die weitere Abtrennung des DDT und seine colorimetrische Bestimmung erfolgen im wesentlichen nach der Originalvorschrift. Nach P. A. CLIFFORD² wird die Probe vor Entwicklung der Färbung zweckmäßig 1 Std auf 100° C erhitzt. W. FISCHER.

Zur gravimetrischen Bestimmung der Sterine in Eiernkonserven und Teigwaren empfehlen H. HADORN und R. JUNGKUNZ³ unter Anlehnung an die colorimetrische Cholesterinbestimmung von H. RIFFART und H. KELLER⁴ eine Methode, welche an Genauigkeit die Methode des schweizerischen Lebensmittelbuches übertrifft. Ihre Brauchbarkeit wird durch Vergleich mit der Methode von RIFFART und KELLER an Hand von 17 Untersuchungen (Eikonserven und Teigwaren) unter Beweis gestellt.

Arbeitsvorschrift: Die Lipide aus 10 g Teigwaren oder 0,3–0,5 g Trockenpulver werden durch 6stündige Ätherextraktion nach RIFFART und KELLER oder Alkohol (95%)-Benzol-Extraktion nach HADORN und JUNGKUNZ⁵ isoliert und die Sterine nach dem Lösen in 5 ml Aceton mit 10 ml einer 1%igen Digitoninlösung (in 80%igem warmem Alkohol gelöst) gefällt. Nach dem Eindampfen zur Trockne wird der Rückstand in 50 ml heißem Wasser aufgenommen und 2–3 min zum Sieden erhitzt. Die auf 60° C abgekühlte Lösung wird mit 25 ml Aceton versetzt, kurz erwärmt und durch einen Gooch-Tiegel filtriert. Der Niederschlag wird nacheinander mit 8 ml Aceton, 5 ml Äther, 5 ml Chloroform und 8 ml Äther ausgewaschen und anschließend bei 100–105° C getrocknet. Durch Multiplikation des gewogenen Digitonids mit 0,243 wird die vorhandene Sterinmenge bestimmt.

Zur annähernden Glutaminsäurebestimmung in konzentrierten Bouillonpräparaten fallen ANNE TARDENT und O. HÖGL⁶ die Glutaminsäure aus einer mit HCl-Gas gesättigten Lösung, wobei die Lösung mit Kristallen beimpft wird. Der in der Mutterlauge verbleibende Anteil wird durch Modellversuche bestimmt und in Form eines Faktors in Rechnung gestellt.

Versuchsanordnung: 10–20 g Bouillon-Konzentrat werden in wenig Wasser gelöst und zur Abscheidung des Fettes filtriert. Die Gesamtlüssigkeit soll 30 bis 50 ml betragen. Nun gibt man 1–2 g Glutaminsäure oder Natriumglutamat (genau gewogen — Q) zu und sättigt die Lösung bei 0° C mit gasförmigem Chlorwasserstoff. Nach 24stündigem Stehen bei einer Temperatur unter 5° C wird der entstandene Niederschlag über eine Glasfritte G 3 filtriert und das Filtrat I in Milliliter gemessen (— a ml). Der Niederschlag wird mit wenig Aceton gewaschen, bei 90° getrocknet und in wenig Wasser gelöst. Falls erforderlich wird die Lösung filtriert, um dann mit 10%iger Natronlauge potentiometrisch auf pH 3,2 eingestellt

¹ Analytic. Chemistry **23**, 929 (1951). U. S. Dept. of Agric., Beltsville, Md.

² J. Assoc. Offic. Agr. Chemists **30**, 337 (1947).

³ Mitt. Lebensmittelunters. **42**, 452 (1951). Laboratorium VSK, Basel.

⁴ Z. Unters. Lebensm. **68**, 114 (1934).

⁵ Z. Lebensmittelunters. **93**, 277 (1952); vgl. diese Z. **136**, 155 (1952).

⁶ Mitt. Lebensmittelunters. **42**, 1 (1951).

zu werden. Durch einige kleine Kristalle wird die Kristallisation begünstigt. Nach abermaligem 24stündigem Stehen bei höchstens 5° C wird das Kristallisat durch eine Glasfritte G 3 filtriert und das Filtrat II gemessen (— b ml). Die Kristalle werden mit einigen Tropfen Eiswasser gewaschen, bei 90° getrocknet und gewogen (— p Gramm). — Es gilt folgende Beziehung: $P = p + 0,0045 \cdot a + 0,0089 \cdot b$. (P = Gesamtglutaminsäure in Gramm.)

Wenn Q die Menge der anfangs zugefügten Glutaminsäure ist, errechnet sich die in dem Analysenmaterial vorhandene Glutaminsäure in Prozenten bei einer Einwaage von „m“ g Bouillon nach folgender Formel:

$$\text{Glutaminsäure in Prozenten} = \frac{(P + p + 0,0045 \cdot a + 0,0089 \cdot b - Q) \cdot 100}{m}$$

J. KOCH.

Die Absorptions-Analyse im UV-Licht von Axerophthol (Vitamin A), als Ester (synthetischen Ursprungs oder aus Fischleberölen) oder als Alkohol bedarf stets einer Korrektur infolge schwer durchsichtiger Verunreinigungen. Die Korrektur kann graphisch oder rechnerisch nach R. A. MORTON und A. L. STUBBS¹ vorgenommen werden. M. VIGNAT² beschreibt die graphische Methode eingehend. Außerdem werden für die rechnerische Bestimmung des korrigierten Wertes von E_{max} vereinfachte und rasch auswertbare Formeln angegeben und schließlich wird die häufig vorkommende Anomalie behandelt, daß die korrigierte Absorption höher liegt als E_{max} .

R. POETZELBERGER.

Im Verlauf von Untersuchungen der Vitamin A-Bestimmung berichten H. CHATAIN und M. DERODARD³ über die Absorptionsspektren von Neo-Axerophthol (Neo-Vitamin A). Die Lage der Absorptionsbanden ist abhängig vom Lösungsmittel und von der cis-trans-Isomerie. Die spezifische Absorption $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ beträgt für trans-trans-Axerophthol in Isopropanol 1850 bei 325 m μ und in Cyclohexan 1760 bei 328 m μ . Für die cis-trans-Verbindung liegt in Isopropanol das Maximum bei 328 m μ und die spezifische Absorption beträgt 1720, in Cyclohexan findet man bei 330 m μ die spezifische Absorption 1650. Weitere Einzelheiten können aus einer Tabelle im Original entnommen werden.

K. HINSBERG.

Zur Bestimmung der L-Ascorbinsäure und Dehydroascorbinsäure benutzt J. BARAUD⁴ eine Reaktion, die bereits 1887 von J. H. ZIEGLER und M. LOCHER⁵ für die Diketoweinsäure beschrieben wurde. 1 Mol. Diketoweinsäure reagiert mit 2 Mol. p-Sulfo-phenylhydrazin unter Bildung eines gelbgefärbten „Tartrazins“:

Verfasser untersucht die Abhängigkeit der Farbreaktion vom pH-Wert, der Konzentration und der Temperatur nicht nur für Diketoweinsäure, sondern auch für Diketogulonsäure, Dichydroascorbinsäure und L-Ascorbinsäure und gibt folgende Methode zur Bestimmung von Gesamt-Vitamin C an: Die auf ihren Vitamin C-Gehalt zu untersuchende Lösung darf nicht mehr als 10 mg Ascorbinsäure enthalten. Mit 0,1 n Jodlösung, gegen Ende mit 0,01 n Jodlösung oxydiert man genau L-Ascorbinsäure und Dehydroascorbinsäure, stellt mit 0,4 n Borsäurelösung auf pH 7,4 ein (Verbrauch etwa 50 ml), verdünnt mit dest. H₂O auf 200 ml und läßt 2 Std bei Zimmertemperatur stehen. Während dessen entnimmt man 10 ml des

¹ Analyst **71**, 348 (1946); Biochemic. J. **42**, 195 (1948); vgl. diese Z. **132**, 228 (1951).

² Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **33**, 868 (1951).

³ C. r. Acad. Sci. (Paris) **232**, 355 (1951).

⁴ Bull. Soc. chim. France **1951**, 837. Labor. de Chim. Biol., Faculté des Sciences, Bordeaux.

⁵ Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 836 (1887).

Reaktionsgemisches, fügt 2 ml einer frisch bereiteten p-Sulfo-phenylhydrazinlösung (5 g/l) zu und bestimmt mit einem p_H -Meter die Menge 0,1 n Salzsäure, die erforderlich ist, um auf p_H 4,7 einzustellen. Nach Ablauf von 2 Std führt man die Reaktion mit 10 ml der oxydierten Lösung durch und erhitzt das Reaktionsgemisch 75 min im siedenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen füllt man auf 20 ml auf und bestimmt die Absorption der Lösung im Elektrophotometer (Wellenlänge 436 $m\mu$, Hg-Licht). — Nach dieser Methode wurde Ascorbinsäure in reinen Lösungen in Fruchtsäften und in Mischungen beider bestimmt. Der mittlere Fehler beträgt 1%.

J. KOCH.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Ascorbinsäure beschreibt V. LUCAS¹ in einer kurzen zusammenfassenden Arbeit unter besonderer Hervorhebung des persönlichen Anteils bei der Auffindung einiger chemischer Reaktionen.

E. BAERTICH.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Literatur. KARL HINSBERG und KONRAD LANG: *Medizinische Chemie für den klinischen und theoretischen Gebrauch*. XI. 619 Seiten mit 79 Abbildungen. Zweite, neu bearbeitete Auflage. Verlag Urban & Schwarzenberg, München und Berlin 1951. Preis Ganzleinen DM 44,—.

Zunächst wird die analytische Bestimmung der für medizinische Fragen bedeutungsvollen anorganischen Bestandteile besprochen. Nach Angaben über die Veraschung zur Mineralanalyse folgt die Besprechung der Kationen und Anionen. Darauf wird kurz die Bestimmung des Wassers erwähnt und anschließend über Pufferlösungen und Indikatoren sowie über die Ermittlung des kolloidosmotischen Druckes berichtet. Der 500 Seiten umfassende Teil über die Bestimmung der organischen Bestandteile beschäftigt sich zunächst mit den stickstofffreien Substanzen wie Säuren, Alkoholen, Aldehyden und Ketonen, Kohlenhydraten sowie Lipoiden, Fetten und Gallensäuren. Dann folgt die Bestimmung der stickstoffhaltigen Substanzen. In diesem Abschnitt werden die biogenen Amine, die Nucleotide, Nucleoside und Purine, die Aminosäuren und das Eiweiß besprochen. In dem 3. Abschnitt über Pyrrolfarbstoffe werden Verfahren zur Bestimmung des Blutfarbstoffes und seiner Derivate, der Porphyrine und der Gallenfarbstoffe und ihrer Derivate mitgeteilt. Im Anhang sind Angaben über neuere Apparate für die Mikroanalyse, Spektralfilter, Kältemischungen und isotonische Lösungen, über die Herstellung von Kollodiumhüllen sowie maßanalytische Hilfstabellen untergebracht.

Die zweite Auflage wurde von den Verfassern völlig neu bearbeitet. Bewußt wurde auf die Wiedergabe von Bestimmungsmethoden für Vitamine und Hormone sowie auf physikochemische Methoden verzichtet. Ebenso wurden biologische, mikrobiologische und chromatographische Verfahren und Fermentmethoden nicht aufgenommen, da sonst der Umfang des Buches bei weitem überschritten worden wäre. Dafür sind die chemischen Methoden mit größter Sorgfalt kritisch besprochen worden. An jeder Stelle empfindet der Leser die große persönliche Erfahrung der Verfasser. Dabei sind je nach ihrer Eignung sowohl ältere wie neueste Verfahren berücksichtigt worden. Daß das ausländische Schrifttum in jeder Weise herangezogen wurde, ist selbstverständlich. Außerdem sorgen Literaturhinweise dafür, daß die Originalarbeiten eingesehen werden können. So liegt ein Standardwerk vor, das weiteste Verbreitung finden wird.

¹ An. Real Acad. Farmac. 17, 139 (1951). Faculd. Nacional de Farmácia da Univ. do Brasil.

LOTHAR HALLMANN: *Klinische Chemie und Mikroskopie*. Ausgewählte Untersuchungsmethoden für das medizinisch-chemische Laboratorium. VIII, 594 Seiten mit 166 zum Teil farbigen Abbildungen und 7 farbigen Tafeln. 6. neubearbeitete Auflage. Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1950. Preis: Ganzleinen DM. 26.60.

Nach einleitenden Ausführungen über allgemeine Laboratoriumsarbeiten wie Wägen, Herstellung von Normallösungen, Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration wird zunächst die Untersuchung des Speichels, Mageninhaltes und Duodenalsaftes besprochen. Daran schließt sich die Untersuchung von Darmentleerungen, Auswurf, Exsudaten, Transsudaten, Cystenflüssigkeiten und Prostatasekret. Auf mehr als 100 Seiten wird anschließend die Untersuchung des Harnes abgehandelt, wobei auch die biologischen Schwangerschaftsreaktionen erörtert werden. Nach einem kürzeren Abschnitt über die Untersuchung der Lumbalflüssigkeit wird auf etwa 160 Seiten die Untersuchung des Blutes besprochen. Im 8. Abschnitt werden Normalwerte im Blut, Harn und Liquor zusammengestellt, während der 9. Abschnitt Mikromethoden gewidmet ist. Der Anhang enthält neueres Schrifttum über quantitative Bestimmungsmethoden sowie eine Zusammenstellung medizinisch-chemischer Fachausdrücke.

Das Buch beschreibt in übersichtlicher Weise solche Methoden, die bei möglichst einfacher Technik praktische ausreichende Genauigkeit liefern. Umfangreiche Tabellen erleichtern die Benutzung des Buches ebenso wie zahlreiche sorgfältig ausgewählte Abbildungen. Immer wieder empfindet der Leser die persönlichen Erfahrungen des Verfassers bei der Durchführung der einzelnen Maßnahmen. Die Ausstattung des Buches ist gut; z. B. ist es mit einem abwaschbaren Einbanddeckel versehen. Die neue Auflage wird daher weite Verbreitung finden. A. GEHRING.

Ein colorimetrisches Verfahren der Glucosebestimmung mit Hilfe einer 1%igen alkoholischen o-Dinitrobenzollösung beschreiben M. PÉRONNET und J. HUGONNET¹. Es entsteht eine violette Farbe, die z. T. auf die Bildung von o-Nitro-nitrosobenzol zurückgeführt wird. Das Blut wird mit Alkohol enteiweißt (1 Vol. Blut : 4 Vol. Alkohol), man gibt zu einem Teil des Filtrates so viel 5%ige KOH-Lösung, daß die Endalkalität n 16 ist, und schließlich einen Überschuß an 1%iger alkoholischer Lösung von o-Dinitrobenzol. Man erhitzt 2—2½ min im kochenden Wasserbad und colorimetriert mit Dunkelrotfilter (650 mμ). Den Zuckergehalt entnimmt man einer Eichkurve. Harnsäure, Aminosäuren, NaF, K₂C₂O₄ stören nicht. Die Ergebnisse stimmen mit den Resultaten der Verfahren von BANDOIN-LEWIN und HAGEDORN-JENSEN überein. K. HINSBERG.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Glucose im Blut hält CARMELA LEI PAREDES² die von JOSÉ ESCARZA entwickelte Methode für geeignet. Diese Methode ist eine Halbmikromethode und beruht auf der Umwandlung zugesetzter Pikrinsäure bei Gegenwart von Alkali zu Pikraminsäure. Die auftretende Rotfärbung wird quantitativ ausgewertet. Die mitgeteilten Analysen zeigen, daß die Methode von ESCARZA in ihren Werten gut mit der Methode von FOLIN und WU übereinstimmt. Das Verfahren wird in den Kliniken Argentiniens benutzt.

Für die Bestimmung von Glucose im Harn schlägt G. GIANNETTASIO³ nach Besprechung der bisher bekannten Verfahren eine vereinfachte Ausführung der vorstehenden Pikraminsäuremethode vor: Zu 1 ml Harn gibt man 2 ml kalt gesättigter Natriumcarbonatlösung und 3 ml 0,20%iger wäßriger Lösung von Pikrin-

¹ C. r. Acad. Sci. (Paris) **232**, 2150 (1951).

² Laboratorio (Granada) **5**, 263 (1950). Facultad de Farmacia de Lima.

³ Laboratorio (Granada) **11**, 347 (1951). Inst. de Semiologia Médica de la Univ. de Napoles.

säure. Die Mischung wird im Wasserbad 50 min erwärmt und dann rasch gekühlt. Man verdünnt mit Wasser auf 25 ml und photometriert gegen eine gleichartig behandelte Standardlösung. Die erhaltenen Werte stimmen gut mit der von BENEDICT ausgearbeiteten cuprimetrischen Methode überein. E. BAERTICH.

Eine direkte colorimetrische Bestimmungsmethode von reduzierenden Zuckern und anderen reduzierenden Substanzen mit Hilfe von Tetrazoliumsalzen beschreiben R. A. FAIRBRIDGE, K. J. WILLIS und R. G. BOOTH¹. Das farblose 2,3,5-Triphenyltetrazoliumbromid wird bei Gegenwart von Alkali reduziert zu dem intensiv kirschroten Triphenylformazan, das in alkalischer Lösung nicht sehr beständig und in Wasser schwer löslich ist, weshalb man nach beendeter Reduktion wieder ansäuert, durch Verdünnen mit einem Alkohol, am besten Isopropanol, das ausgeschiedene Formazan löst und die Farbstärke mißt. Wegen der Zersetzlichkeit des Formazans bei der Reaktion besteht keine stöchiometrische Beziehung zwischen seiner Menge (Farbintensität) und der angewandten Menge an reduzierender Substanz. Man muß daher mit verschiedenen Einwaagen reiner Zucker usw. Standardkurven aufstellen und bei der Bestimmung unbekannter Gehalte die gleichen Reaktionsbedingungen genau einhalten. Wie die folgenden Beispiele zeigen, empfiehlt es sich, die Bedingungen, wie Temperatur, Reaktionszeit und Reagenskonzentration, den jeweiligen Anwendungszwecken entsprechend abzuändern.

Glucose und Milchzucker. 3 ml wäßriger Lösung mit 0,2—2 mg Zucker versetzt man in einem graduierten Reagensglas mit 1 ml einer 1%igen Lösung von Triphenyltetrazoliumbromid und 2 ml n NaOH-Lösung, erhitzt 3 min im siedenden Wasserbad, gibt 2 ml etwa 1,1 n Essigsäure hinzu, kühlt ab, verdünnt mit Isopropanol auf 20 ml, schüttelt, um das Formazan zu lösen, verdünnt 2 ml der klaren Lösung mit Isopropanol weiter auf 20 ml und colorimetriert. Gleichzeitig läßt man eine zuckerfreie Blindprobe mitlaufen.

Blutzucker. Nach bekannter Enteiweißung mit Zinksulfat- und Bariumhydroxydlösung verdünnt man ein 0,1 ml Blut entsprechendes Volum auf 2 ml und versetzt mit 1 ml 0,3%iger Tetrazoliumlösung und 1 ml 2 n Natronlauge, erhitzt 3 min in kochendem Wasser, gibt 1 ml 2,1 n Essigsäure hinzu, kühlt, verdünnt mit Isopropanol auf 20 ml und colorimetriert ohne weitere Verdünnung.

Ascorbinsäure bestimmt man wie Glucose mit dem Unterschied, daß man nicht bei hoher Temperatur, sondern bei 37°, und zwar 20 min reagieren läßt. Bei Fruchtsäften entstehen allerdings Fehler durch andere stark reduzierende Substanzen.

Cystein reagiert viel langsamer als Glucose. Man läßt auf 0,05—0,6 mg Cystein 0,2%ige Tetrazoliumlösung 25 min bei 100° einwirken, arbeitet im übrigen wie bei Glucose, unterläßt aber die zweite Verdünnung mit Isopropanol. F. NEUMANN.

Zur schnellen Bestimmung des Glykogens in Geweben ist nach B. J. VAN DER KLEIJ² die Methode von B. MENDEL und P. L. HOOGLAND³ geeignet. 1 g Leber wird mit 1 g Quarzsand (mit Kaliumbichromat-Schwefelsäure gereinigt), 10 ml 5%iger Trichloressigsäure und 0,1% Silbersulfat zu einer feinen Suspension verrieben. Man füllt auf 50 ml auf und zentrifugiert. 1 ml des Extraktes wird mit 3 ml konzentrierter Schwefelsäure 7 min im Wasserbad gekocht und die Extinktion bei 515 m μ bestimmt. Die besten Werte erhält man bei 100—200 μ g Glucose/ml. Bei hohem Glykogengehalt muß eventuell stärker verdünnt werden. Im Vergleich mit der PFLÜGERSchen Methode ergab sich sowohl in Leber als auch in Muskeln bei hohem und niedrigem Glykogengehalt ausgezeichnete Übereinstimmung.

¹ Biochemic. J. **49**, 423 (1951). Boril Research Labor., Old Street, London E. C. 1..

² Biochim. et Biophysica Acta (Amsterd.) **7**, 481 (1951).

³ LANCET, 1950, II, 16; vgl. diese Z. **132**, 459 (1951).

Zur Eiweißbestimmung im Harn verwenden A. HEYROVSKÝ und J. SOCHO-ROVÁ¹ ein stark alkalisches Biuret-reagens, welches 40 g NaOH (carbonatfrei), 80 g ROCHELLE-Salz und 5 g CuSO₄ in 1000 ml carbonatfreiem Wasser enthält. Der Urin wird mit dem gleichen Volumen 10% iger Trichloressigsäure gefällt, zentrifugiert, die Lösung abgossen und das Zentrifugenglas auf Filtrierpapier ablaufen gelassen. Den Eiweißniederschlag löst man in 10,0 ml Biuret-reagens, mischt gut, fügt 5 ml Wasser zu und colorimetriert nach 1/2 Std mit einem grünen Filter (Durchlässigkeit 5400 Å) gegen eine Blindlösung von 10 ml Biuret-lösung und 5 ml Wasser. Das BEERSche Gesetz ist erfüllt, man kann 10–100 mg Eiweiß bestimmen. Die Übereinstimmung mit der KJELDAHL-Methode ist gut, gegenüber den nach ESBACH oder gravimetrisch gefundenen Werten ergeben sich aber erhebliche Differenzen.

R. LEVIN und R. W. BRAUER² schlagen für die *Eiweißbestimmung mit der Biuretreaktion* ein vereinfachtes Biuret-reagens vor, welches aus 0,175 g CuSO₄ · 5 H₂O 30 ml konzentriertem Ammoniak, 20 ml gesättigter Natronlauge und Wasser ad 100 ml besteht. 2 ml dieses Reagens werden mit 3 ml der Eiweißlösung gemischt, die 0,05–1,25 g Eiweiß im Liter enthält, und die Extinktion wird in spätestens 10 min im BECKMAN-Spektrophotometer bei 540 mμ gemessen. Es ergibt sich für natives menschliches Plasmaciweiß der effektive Extinktionskoeffizient T/E 1% 1 cm (540 mμ) = 2,37 ± 0,04. Für Eiweißfraktionen, die durch Alkoholfällung bei tiefer Temperatur erhalten wurden, beträgt der Wert 2,82 ± 0,05. Der Unterschied wird erklärt durch Veränderungen des Eiweißes durch Äthanol, nicht aber durch die Entfernung störender Stoffe. Die Ablesung muß innerhalb von 10 min erfolgen, da spätestens nach 30 min eine starke Extinktionszunahme erfolgt, die erst nach 24 Std wieder ausgeglichen ist. Die Verfasser glauben, daß das einfacher hergestellte Biuret-reagens für die Praxis Vorteile bietet³.

Die Berechnung der Plasma-Eiweißkonzentration aus dem spezifischen Gewicht des Plasmas wird von D. D. VAN SLYKE, A. HILLER, R. A. PHILLIPS, P. B. HAMILTON, V. P. DOLE, R. M. ARCHTBAUD und H. A. EDER⁴ erneut beschrieben. Die allgemeine Formel zur Umrechnung lautet: $P = a(G - b)$ darin bedeutet P = den Prozentgehalt an Eiweiß, a ist eine Konstante, G ist das gemessene spezifische Gewicht und b das spezifische Gewicht des eiweißfreien Blutfiltrates. Bei einer Übersicht der Literatur ergibt sich, daß der Faktor a zwischen 301 und 366 schwankt und daß b zwischen 1,0050 und 1,0073 angenommen worden ist. Um diese Größen neu zu bestimmen, wird eine größere Anzahl von Seren untersucht, deren Eiweißgehalt aus dem kjedahlometrisch bestimmten Stickstoffgehalt multipliziert mit 6,25 errechnet wird. Es ergibt sich eine sehr gute lineare Beziehung zwischen dem so gefundenen Eiweißgehalt und dem spezifischen Gewicht des Plasmas. Der Faktor a kann also mit genügender Genauigkeit bestimmt werden. Der Faktor b ist sehr abhängig von dem Nichteiweißstickstoff des betreffenden Plasmas und muß bei Reststickstoffwerten über 100 mg% korrigiert werden. Dies ist in der Regel bei pathologischen Seren der Fall. Unter Auswertung von 37 normalen Plasmen errechnet sich die Formel für den Eiweißgehalt: $P = 373 \cdot (G - 1,0070)$. Bei 91 pathologischen Plasmen ohne Erhöhung des Blutharnstoffes oder des Blutzuckers gilt die Formel: $P = 365 \cdot (G - 1,0070)$. Es wird angenommen, daß der Fehler zur Eiweißberechnung nach diesen Formeln kleiner als 0,1% bei normalen, und 0,2% bei pathologischen Seren ist. Steigt der Reststickstoffgehalt über 100 mg%, so wird

¹ Acta med. scand. (Stockh.) **141**, 65 (1951). II. medicin. Klinik d. Univ. Prag.

² J. Labor. a. Clin. Med. **38**, 474 (1951).

³ Vgl. auch diese Z. **135**, 395 (1952).

⁴ J. of Biol. Chem. **183**, 331 (1950).

nach obigen Formeln ungefähr 0,35% Eiweiß zu viel gefunden, bei Werten über 200 mg% wird so ungefähr 0,5% Eiweiß zu viel gefunden.

Kleine Mengen Hämoglobin im Plasma oder Serum können nach den Angaben von F. T. HUNTER, M. GROVE-RASMUSSEN und L. SOUTTER¹ als Hämochromogene leicht bestimmt werden, wenn die Extinktion bei 560 und 580 m μ gemessen und das Extinktionsverhältnis als Maß für den Hämochromogengehalt genommen wird. Unter diesen Bedingungen stört Bilirubin selbst in relativ großen Mengen nicht, und auch Trübungen verursachen höchstens einen Fehler von 1,5%, wie durch künstlichen Zusatz von Milch bewiesen werden konnte. Die Autoren verdünnen das Serum 4- oder 8fach indem sie z. B. 0,5 ml in 3,5 ml 10%iger Natronlauge lösen. Es wird einige Minuten gewartet, bis die Hämochromogenbildung vollständig ist, dann etwas Na-hydrosulfit zugesetzt und bei einer der Bandbreite 4,5 m μ entsprechenden Spaltöffnung von 4,5 m μ im Spektrophotometer bei 560 und 580 m μ gemessen. Der Quotient der Durchlässigkeitswerte bei 560 und 580 m μ (560/580) ist dem Hämochromogengehalt proportional, es können Mengen von 5–100 mg% gemessen werden. Kontrolluntersuchungen zeigen, daß die Streuung höchstens $\pm$ 5% beträgt. Die Eichkurve wird durch Zusatz von Hämoglobin zu Serum angelegt.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Methaemoglobin (MH) verwendet W. O. CRUZ² im Gegensatz zu früheren Arbeiten, die Wellenlänge 618 m μ , weil dann keine Abhängigkeit vom pH-Wert besteht. Gegenüber der gasometrischen Methode von VAN SLYKE wird eine wesentlich größere Empfindlichkeit erreicht, so daß noch 0,02 g MH in 100 ml Blut nachgewiesen werden kann. Zur Bestimmung entnimmt man 3 ml Blut mit einer trockenen Spritze und gibt sie in ein Zentrifugenglas, welches mit Puder aus Kaliumoxalat und Ammoniumoxalat bestäubt ist. (Man verdampft 0,12 ml einer Lösung, die 2% Kaliumoxalat und 3% Ammoniumoxalat enthält.) Das Gesamt-Hb bestimmt man, indem man 0,02 ml Blut mit 3 ml destilliertem Wasser und einer Messerspitze Kaliumferrieyanid versetzt und dann ebenfalls eine Messerspitze KCN zusetzt. Das Hb liegt dann vollständig als CyanMH vor. Die Extinktion wird in 1 cm Schicht bei 540 m μ gemessen und gibt durch Multiplikation mit 12,7 den Hb-Gehalt in g je 100 ml Blut. 2 ml Blut werden zentrifugiert, das Plasma durch 3 ml destilliertes Wasser ersetzt und die Hämolyse abgewartet. Nach Zusatz von 40 mg NaCl wird zentrifugiert, das überstehende abgehoben und davon 0,1 ml mit 2,9 ml destilliertem Wasser versetzt und wie oben gemessen. Der Hb-Gehalt ergibt sich durch Multiplikation der Extinktion mit 4,53.

In einer weiteren Probe wird vor und nach Zusatz von KCN die Extinktion bei 618 m μ gemessen und man erhält dann den MH-Gehalt in Prozent des Gesamt-Hb nach der Formel:

$$\text{MH \% in Beziehung zum Gesamt-Hb} = \frac{(E_0 - E) \times 10\,000}{\text{Hb Probe} \times 140}$$

wobei E_0 die Extinktion bei 618 m μ ohne KCN und E mit KCN ist. Der MH-Gehalt in g/100 ml ergibt sich nach der Gleichung:

$$\text{MH (g in 100 ml Blut)} = \frac{\text{MHb. \%} \times \text{totales Hb}}{100}$$

¹ Amer. J. Clin. Path. **20**, 429 (1950). Massachusetts General Hospital Boston, Massachusetts.

² Acta Haematol. (Basel) **6**, 367 (1951). Departm. of Haematology, Instituto Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, Brasilien.

Zur Bestimmung von Plasmal im Serum beschreibt F. LEUFOLD¹ eine einfache Mikromethode, die auf der bekannten Methode von STEPP, FEULGEN und VOIT fußt. Es werden 0,9–2,2 mg₀ Plasmal, berechnet als Stearat, gefunden. *Reagenzien*: 250 mg Parafuchsin gelöst in 6,25 ml Eisessig werden mit 1,25 g Na₂SO₃ in 15 ml n Salzsäure gemischt und auf 25 ml aufgefüllt. SO₂-Lösung: 5 g NaHSO₃ + 50 ml n Salzsäure ad 100 ml. *Ausführung*: 0,4–0,8 ml frisches Serum werden mit einigen ml Alkohol-Äther (2:1, peroxydfrei) gefällt, ausgewaschen und das Filtrat wird (zuletzt im Vacuum) zur Trockne verdampft. Den Rückstand löst man in 0,4 ml Eisessig unter Erwärmen, entnimmt 0,3 ml, die mit 0,1 ml fuchsin-schwefliger Säure gemischt werden und *gut verschlossen* 18–20 Std im Brutschrank bei 50° verbleiben. Nach dem Abkühlen gibt man 2,0 ml SO₂-Lösung und 2,0 ml Amylalkohol zu und extrahiert den Farbstoff unter Kühlung mit der Wasserleitung. Einen Teil der abzentrifugierten Lösung colorimetriert man bei 550 m μ . Berechnung erfolgt wie üblich nach einer Standardkurve.

Die colorimetrische Methode zur Bestimmung von Chloromyceetin im Serum und Plasma von S. P. BESSMAN und S. STEVENS² gründet sich auf die Reduktion der aromatischen Nitrogruppe zu einem Amin und Bestimmung als Diazofarbstoff, entsprechend der Vorschrift von A. C. BRATTON und E. K. MARSHALL³ für Sulfonamide. Als Reduktionsmittel wird Zinnchlorür benutzt, weil dann der Überschuß nicht entfernt werden muß und weder eine Filtration noch Zentrifugieren notwendig ist. Das BEERsche Gesetz ist von 5–150 μ g erfüllt. Der Fehler beträgt $\pm$ 5%. Eine Standardkurve wird mit reinem Chloromyceetin in entsprechender Verdünnung angelegt. Zur Untersuchung von Serum gibt man 1 ml zu 5 ml Wasser, fügt 2 ml 0,3 n Ba(OH)₂-Lösung zu und danach 2 ml 5%ige Zinksulfat-Lösung. Nach einigen Minuten zentrifugiert man, entnimmt 2 mal 2 ml der überstehenden Flüssigkeit in 2 Colorimetertröge, die bei 6 ml eine Marke haben. Zu der Testlösung gibt man 0,5 ml 0,8%ige Zinn(II)-chloridlösung in 7:10 verdünnter Salzsäure. Zum Leerwert setzt man stattdessen nur Salzsäure zu. Beide Proben werden 20 min in ein kochendes Wasserbad gesetzt, dann gibt man zu beiden 0,5 ml 1%ige Natriumnitritlösung und nach 2 min 2 ml Sulfamatreagens, welches aus 0,5 g Ammoniumsulfamat und 27,6 g NaH₂PO₄ · H₂O in 100 ml besteht. Nach 3 min gibt man 0,5 ml Kupplungsreagens zu, welches aus 0,2 g N-(1-naphthyl)-äthylendiaminhydrochlorid in 100 ml Wasser besteht. Man füllt auf 6 ml auf und kann bei 555 m μ die Farbe messen. Bei Doppelbestimmungen ergibt sich eine mittlere Genauigkeit von etwa $\pm$ 2,4%. In Übereinstimmung mit GLAZKO u. Mitarb.⁴ finden sie, daß Folsäure ebenfalls reduziert wird, daß aber Adenin keine diazotierbaren Amine liefert. Ein Vergleich der colorimetrischen Methode mit der mikrobiologischen zeigt, daß die letzte oft zu systematischen Fehlern führt.

Für die Bestimmung antibiotisch wirksamer Substanzen wird der *Agar-plattentest* von O. ALLEMANN⁵ eingehend beschrieben. Je nach dem verwendeten Bakterienstamm ist die Methode zur Bestimmung von Penicillin oder Streptomycin geeignet. Bei der Auswertung der Hemmungszonen ergibt sich, daß diese nicht proportional der Konzentration des Antibiotikums ist, sondern, daß man folgende Gleichung zur Auswertung benutzen muß: $y = Y + b(x - X)$. Hierin ist y = der Durchmesser des Hemmungshofes, Y = der Mittelwert von y und X und x der

¹ HOPPE-SEYLER, Z. physiol. Chem. **285**, 216 (1950).

² J. Labor. a. clin. Med. **35**, 129 (1950).

³ J. of Biol. Chem. **128**, 537 (1939)

⁴ GLAZKO, A. J., L. M. WOLF und W. A. DILL, Arch. Biochem. **23**, 411 (1949).

⁵ Mitt. Lebensmittelunters. **40**, 230 (1949).

Wert der Einzeldosis bzw. ihr Mittelwert. b ist ein Faktor, der für jeden Stamm und für jedes Laboratorium besonders bestimmt werden muß. Für eine bestimmte Bakterienart fand der Verfasser $y = 42,70 + 14,80 \cdot x$. Penicillin kann auch in Gegenwart von Streptomycin bestimmt werden, da es gelingt, einzelne Bakterienstämme Streptomycin resistent zu züchten. Bei einzelnen Handelspräparaten wurden mit der Methode nur 80% des deklarierten Wertes gefunden. Es ist bemerkenswert, daß sowohl die Agarmenge, als auch die Zahl der Keime und das Alter der Kulturen auf den Durchmesser der Hemmungshöfe einen Einfluß ausüben, der zum Teil erheblich ist, daß also immer unter den gleichen Bedingungen gearbeitet werden muß. Besonders wesentlich sind der pH -Wert der Lösung und die Menge des Puffers.

Die Diazoreaktion von Histamin und ihre photometrische Auswertung werden von G. BARAC¹ erneut einer Prüfung unterzogen, unter Verwendung eines photoelektrischen Colorimeters und der Arbeitsweise von E. HAVINGA, L. SEKLES und TH. STRENGERS². Bei Verwendung von Sulfanilsäure gilt das BEERSche Gesetz. o-Toluidin und p-Aminophenylsulfamid geben zu starke Eigenfarben, während p-Arsanilsäure diazotiert keine Farbe mit Histamin gibt. K. HINSBERG.

Zur Bestimmung der Pyridin-Nucleotide im Blut änderte M. SCHOT³ die fluorometrische Methode von LEVITAS u. Mitarb.¹ um. Die Messung erfolgt im BECKMAN-Fluorometer (BECKMAN Modell DU Quartz Spektrophotometer). Das Strahlenbündel passiert ein Glasfilter Nr. 5860 mit einer maximalen Durchlässigkeit bei 3650 Å, während das Fluoreszenzlicht ein Maximum bei 5000 Å zeigt. Zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit wird die Dauer der Kondensation mit Aceton in alkalischer Lösung von 5 min auf 15 min erhöht. Gleichfalls wird die Menge von N'-Methylnicotinsäureamid auf 2,0 µg erhöht. Als Mittel zur Hemmung der Koagulation des Blutes wird Heparin verwandt; die angewandte Menge ist ohne Einfluß auf den Hämatokrit- und den Fluoreszenzwert. Die durchschnittliche relative Genauigkeit der Methode wurde durch die Änderungen auf 5,6% heraufgesetzt. Bei Anwendung der Methode auf Blutanalysen von Geisteskranken wurde gefunden, daß keine Abweichungen gegenüber den normalen Blutwerten bestehen.

E. BAERTICH.

α , β -ungesättigte Ketosteroiden zeigen im U. V. ein Absorptionsmaximum zwischen 230 und 260 mµ. Nach Umwandlung in Semicarbazone, wie z. B. mit GIRARD-Reagens T, findet eine Verschiebung nach 267—275 mµ statt. Wie G. HOYER⁵ zeigt, besitzt das GIRARD T-Hydraxon von 17-oxy-11-dehydrocorticosteron im Phosphatpuffer pH 7 ein Maximum von 281 mµ, nach Zusatz von HCl von 245 mµ. Dieselben Beobachtungen werden an Chloroform-Extrakten von Harnen gemacht, die von Patienten stammten, die mit ACTH behandelt wurden. Es gelingt auch, die Steroide durch Papierchromatographie zu isolieren und anschließend ihre Extinktion zu messen. Der Auswertung ist eine spezifische Extinktion von 16200 bei 240 mµ in 95% igem Alkohol zugrunde gelegt.

Über Anwendungen der Elektrophorese auf niedermolekulare Substanzen berichten R. M. BOCK und R. A. ALBERTY⁶. Sie zeigen an dem Beispiel von Adeno-

¹ Bull. Soc. chim. France **32**, 287 (1950).

² Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **66**, 605 (1947).

³ Biochim. et Biophysica Acta **4**, 422 (1950).

⁴ LEVITAS, N., J. ROBINSON, F. ROSEN, J. W. HUFF, und W. A. PERLZWEIG, J. of Biol. Chem. **167**, 169 (1947).

⁵ Scand. J. clin. laborat. Investig. **3**, 303 (1951). Medic. Labor. Kopenhagen.

⁶ J. of Biol. Chem. **193**, 435 (1951). Dept. of Chem., Univ. Wisconsin, Madison, Wisc.

sintriphosphorsäure, *Adenosindiphosphorsäure*, *Adenosinmonophosphorsäure*, *Adenosin* und *Adenin*, daß bei pH 3,7 die Beweglichkeit so verschieden ist, daß mit Hilfe der SCHLIEREN-Methode eine qualitative und quantitative Analyse möglich ist. Zwischen pH 5,5 und 8 ist die Beweglichkeit Adenin und Adenosin praktisch null. Bei der Untersuchung einiger Handelspräparate wird gezeigt, daß diese z. T. verunreinigt sind. Der Gehalt der verschiedenen Phosphorsäuren kann nebeneinander bestimmt werden und in einem Handelspräparat der Adenosintriphosphorsäure wurden im ganzen um 6 verschiedene Komponenten festgestellt. Das Verfahren ist auch für empfindliche Substanzen anwendbar, da die Analyse bei 1–2° C durchgeführt wird.

Für die Bestimmung von Calcium in biologischen Flüssigkeiten wird von I. J. GREENBLATT und S. HARTMAN¹ das Titrationsverfahren von SCHWARZENBACH u. Mitarb.² mit *Fesene* unter Verwendung von Murexid als Indicator empfohlen³. Der Indicator wird hergestellt, indem man 0,2 g Murexid mit ungefähr 100 g Natriumchlorid auf das feinste verreibt. Die Meßflüssigkeit enthält 4,0 g Dinatriumäthylendiamintetraacetat-dihydrat und 0,86 g NaOH in 800 ml wäßriger Lösung. Die Lösung wird gegen CaCl_2 -Lösung so eingestellt, daß 1 ml 1 mg Calciumcarbonat entspricht. Von Blut-, Urin- oder Liquorproben nimmt man 0,5–2 ml, alkalisiert mit 2 ml n NaOH-Lösung, verdünnt mit 8 ml Wasser, gibt etwa 0,07 g Indicatorpulver zu und titriert dann bis zum Farbumschlag in Rötlichpurpur. Eine Standardlösung wird ähnlich behandelt: im Vergleich mit der oxydimetrischen Methode ist die Übereinstimmung ausgezeichnet. Hämolytisches oder ikterisches Serum ist nur schwierig zu bestimmen.

Die photometrische Bestimmung des Serumeisens wird von G. HOYER⁴ einer neuen Prüfung unterzogen. Er verwendet als Farbreagens 1,10-Phenanthrolin (1% in verd. HCl) und mißt die Farbe mit einem Photocolorimeter bei 480 m μ unter Vorschaltung von Filter BG 7 von Schott und Gen. in Jena. Man mischt 3 ml Serum mit 1,5 ml etwa 6 n Salzsäure, läßt 10 min stehen, gibt dann 3 ml 20% ige Trichloressigsäure zu und filtriert nach 30 min durch ein Filter 589⁵ von Schleicher und Schüll. Die ersten 10 Tropfen gibt man auf das Filter zurück. Nach dem Mischen entnimmt man 3 mal 1 ml des Filtrates, gibt zu den ersten beiden Proben je 0,05 ml Phenanthrolin, zu allen je 0,75 ml Hydrazinacetatlösung (1% ige Hydrazinsulfatlösung in 59,6% igem Natriumacetat). Zu der dritten Probe gibt man 0,05 ml verdünnte Salzsäure, ein Leerwert wird mit Wasser statt Serumfiltrat in derselben Weise angestellt. Die photometrische Messung wird nach 60 min vorgenommen, wenn die Proben bei Raumtemperatur stehen bleiben oder nach 20 min, wenn sie bei 37,5° stehen. Wenn man statt zu filtrieren zentrifugiert, entsteht oft eine leichte Trübung. Der pH-Wert der Lösung ist etwa 4,6 und hat in diesem Bereich fast keinen Einfluß auf die Farbentwicklung. Für eine unspezifische Absorption muß eine Korrektur eingeführt werden, die unmittelbar gemessenen Werte können bis 28 $\mu\text{g}/\%$ zu hoch sein. Die Absorptionskurve gehorcht dem BEERSchem Gesetz und bei Zusatzversuchen werden fast theoretische Werte gefunden. Kupferionen bis zu 632 $\mu\text{g}/\%$ stören die Bestimmung nicht. Der Fehler wird mit etwa 3 $\mu\text{g}/\%$ angegeben.

Zur Kohlenmonoxydbestimmung im Blut hat J. W. NICHOLAS⁵ den VAN SLYKE-Apparat abgeändert. Die wesentliche Änderung betrifft ein Capillarrohr, welches

¹ Analytic. Chemistry **23**, 1708 (1951). Beth-El Hospital, Brooklyn, N. Y.

² SCHWARZENBACH, G. u. Mitarb., Helv. Chim. Acta **28**, 828 (1945); **29**, 811, 1338 (1946).

³ Vgl. diese Z. **134**, 214 (1951/52).

⁴ Scand. J. clin. a. laborat. Invest. **2**, 125 (1950).

⁵ J. Clin. Path. **4**, 439 (1951). Silver End, Essex.

an den oberen Hahn der VAN SLYKE-Kammer angeschmolzen wird und eine kugelförmige Erweiterung von etwa 2 ml enthält. Es ist mit Hg gefüllt und dient zur Aufnahme der Gasprobe, wenn die Absorptionsmittel gewechselt werden. Das Blut wird wie üblich nach Zusatz von Ferricyanidreagens entgast und aus dem Gas werden nacheinander CO_2 mit 4 n KOH-Lösung, dann O_2 mit alkalischer Hydro-sulfitlösung und schließlich das CO mit Cuprochloridlösung in NH_4Cl und NH_4OH absorbiert. Nach jeder Absorption wird das Volumen des Gases abgelesen und der CO-Gehalt nach bekannten Formeln berechnet. Einzelheiten der Durchführung sind im Original nachzulesen.

K. HINSBERG.

Für die Bestimmung von Chlorid in biologischem Material haben G. A. D. HASLEWOOD und E. J. KING¹ eine Methode ausgearbeitet, die auf der Reaktion zwischen Chlor-Ion und Silberjodat gemäß der Gleichung: $\text{NaCl} + \text{AgJO}_3 \rightarrow \text{AgCl} + \text{NaJO}_3$ beruht. Diese Umsetzung wird in der von Proteinen befreiten Lösung vorgenommen. Als Maß für Chlorid dient Jodat, das in äquimolarer Menge in Lösung geht und in dieser, nachdem von AgCl und überschüssigem AgJO_3 abfiltriert wurde, jodometrisch bestimmt wird. Eine Abänderung des Verfahrens stammt von J. SENDROY². D. D. VAN SLYKE und A. HILLER³ haben die Methode vereinfacht, indem sie die gefällten Proteine und die unlöslichen Silbersalze gemeinsam abfiltrieren. Dieser Arbeitsweise schließen sich E. J. KING und DOROTHY S. BAIN⁴ an, die aber an Stelle von nach SENDROY² besonders gereinigtem Silberjodat die ammoniakalische Lösung eines Handelspräparates verwenden. KING und BAIN⁴ arbeiten wie folgt: Zu 0,2 ml Plasma fügt man 0,5 ml ammoniakalische AgJO_3 -Lösung und 3,3 ml Phosphorwolframsäure-Reagens. Man schüttelt gut und filtriert. Das Filtrat versetzt man mit 1 ml 2% iger KJ-Lösung und titriert mit 0,005 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung unter Verwendung von Stärke als Indicator. Blut versetzt man mit der doppelten Menge Phosphorwolframsäure. Die ammoniakalische AgJO_3 -Lösung bereitet man jedesmal frisch aus einer Stammlösung, die 1,8% ige in bezug auf AgJO_3 und n in bezug auf NH_3 ist, indem man die benötigte Menge Stammlösung mit einem gleichen Volumen n H_2SO_4 versetzt, die Mischung zentrifugiert, die über dem ausgeschiedenen AgJO_3 stehende Flüssigkeit abhebert und den Niederschlag in soviel 0,3 n NH_3 löst, daß wieder das Ausgangsvolumen der Stammlösung erreicht wird. Zur Bereitung des Phosphorwolframsäure-Reagenses löst man 4,2 g krist. Natriumwolframat in 1 l 0,15 m H_3PO_4 . Bei der Analyse von reiner Alkalichloridlösung verwendet man 0,15 m H_3PO_4 -Lösung an Stelle des Phosphorwolframsäure-Reagenses.

R. LANG.

Zur Mikrobestimmung von Jod im Plasma verwenden J. W. THOMAS, L. A. SHINN, H. G. WISEMAN und L. A. MOORE⁵ eine Modifikation der Methode von A. L. CHANEY⁶, A. TAUROG und J. L. CHAIKOFF⁷, welche auf dem Naß-Veraschen der Probe mit Chromschwefelsäure und nachfolgender Destillation beruht. An Stelle des von den angegebenen Autoren verwendeten Destillationsapparates wird der in Abb. 1 wiedergegebene Rückflußdestillationsapparat verwendet, der es gestattet, im selben Kolben zu digerieren und zu destillieren. Die Rückflußapparatur dient dazu, das Volumen im Kochkolben zu erhalten. Zur Durchführung der Jodbestimmung fügt man zu der in einem 500 ml-Kolben befindlichen, mit Chromsäure

¹ Biochemic. J. **30**, 902 (1936).

² J. of Biol. Chem. **120**, 335, 405, 419 (1937); **127**, 483 (1939).

³ J. of Biol. Chem. **167**, 107 (1947).

⁴ Biochemic. J. **48**, 51 (1951). Postgraduate Medical School, London.

⁵ Analytic. Chemistry **22**, 726 (1950). U.S. Dept. of Agric., Washington, DC.

⁶ Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **12**, 179 (1940); vgl. diese Z. **133**, 398 (1951).

⁷ J. of Biol. Chem. **163**, 313 (1946).

digerierten Probe 25 ml doppelt destilliertes Wasser. Das Absorptionsrohr der Destillationsapparatur wird mit 1,2 ml 1%iger Natronlauge und einem Tropfen 0,1 n Arsenitlösung beschickt. Das Absorptionsrohr muß mit Asbest oder Kork gut isoliert werden; dann wird der Kolben an die Destillationsapparatur angeschlossen und erhitzt. Bei Beginn der Destillation werden 3 ml 50%ige Phosphorsäure durch den Tropftrichter zugefügt. Man destilliert 7—8 min und schaltet dann die Heizquelle ab. Das Destillat wird in einen 25 ml-Meßkolben übergeführt und zur Marke aufgefüllt. Die Menge Jod wird im Destillat colorimetrisch auf Grund der katalytischen Wirkung von Jodid auf die Cer(IV)-salz-Arsenitreaktion bestimmt¹. Die Zugabe von Arsenit zur Absorptionsflüssigkeit sichert die quantitative Absorption des Jods (94—100% vom angewandten Jod werden wiedergefunden). — Das Schwimmerventil der Apparatur besteht lediglich aus einer dünnwandigen hohlen Glaskugel mit kurzem Stiel. Die Wasserrücklaufcapillare ist 6 cm lang und 2 cm umgebogen. Ihr lichter Durchmesser beträgt 1—2 mm. Die zur Verwendung kommende Chromsäure muß vorher auf ihren Jodgehalt untersucht werden, da die im Handel befindlichen Chromsäurepräparate häufig große Jodmengen enthalten. Die Verfasser verwendeten eine Probe, die 0,05 µg/g Jod enthielt. K. H. LICHTENBERGER.

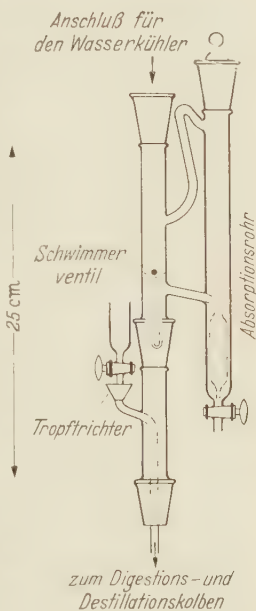


Abb. 1.
Dest.-Apparat nach THOMAS
u. Mitarbeiter.

Eiweißgebundenes Jod kann, wie BENNIE ZAK, H. H. WILLARD, G. B. MYERS und A. J. BOYLE² in einem kurzen Hinweis bekanntgeben, nach Trichloressigsäurefällung durch Oxydation mit Chlorsäure, die Spuren von Natriumchromat enthält, bestimmt werden. Gleichzeitig mit der Zerstörung des Eiweißes wird das Jod zu Jodat oxydiert. Dieses bestimmt man nach Destillation durch die katalytische Wirkung auf das Cer(IV)-Arsenit-System¹.

Zur Mikrobestimmung der Fettsäuren im Blutserum werden nach ELIZABETH KAISER und B. M. KAGAN³ die Blutproben innerhalb 1,5 Std nach Entnahme zentrifugiert und die Lipide extrahiert, indem 0,2 ml Serum mit 7 ml Alkohol-Äther (3:1) im Rückfluß 1 Std gekocht wird. Danach wird filtriert, der Niederschlag 3mal mit 7 ml Alkohol-Äther nachgewaschen und die ganze Lösung mit 0,1 ml 50%iger Kalilauge in 1¹/₂ Std bei 70° verseift. Danach wird bei 90° zur Trockne eingedampft, 10 ml Wasser werden zugefügt und die Fettsäuren aus der Emulsion durch tropfenweisen Zusatz von Salzsäure bis pH 2 gefällt (Thymolblau als Indicator). Die Fettsäuren werden auf einer Glasnutsche sorgfältig mit 5%iger NaCl-Lösung gewaschen, bis die Salzsäure verschwunden ist. Dann löst man die Fettsäure in 95%igen Alkohol, entfernt die Kohlensäure durch Kochen und titriert mit 0,01 n NaOH-Lösung. Die Differenz zwischen Parallelbestimmungen ist kleiner als 5%, die Ausbeuten für Stearin-, Palmitin-, Öl- und Linolensäure schwanken zwischen 95—102%.

K. HINSBERG.

¹ Vgl. diese Z. **133**, 398 (1951); **135**, 458 (1952).

² J. Labor. a. Clin. Med. **38**, 964 (1951).

³ Analytic. Chemistry **23**, 1879 (1951). Michael Reese Hospital, Chicago, Ill.

Zur colorimetrischen Prüfung auf Diacylamide in biologischen Flüssigkeiten von der allgemeinen Formel $\text{RCO} \cdot \text{NR}' \cdot \text{COR}''$ verwenden J. B. POLYA und P. L. TARDEW¹ die etwas abgeänderte Methode von L. LIPMANN und L. C. TUTTLE², nach der Acylphosphate in Hydroxamsäuren umgewandelt werden, die mit Eisen(III)-chlorid eine intensive Färbung ergeben. Die Originalmethode von LIPMANN und TUTTLE gibt wegen der geringen Löslichkeit der Diacylamide zu niedrige Resultate. Durch Erhöhung der Alkalität der Reaktionsmischung und durch Begrenzung der Reaktionszeit auf 2 min konnten die Werte verbessert werden. Man mischt 1 ml 4 m Hydroxylaminhydrochloridlösung mit 1 ml 3,5 m Natronlauge und setzt 1,8 ml Acetatpuffer zu. Dazu kommen 2 ml der zu prüfenden Lösung und hinterher nochmals 0,2 ml der 3,5 m Natronlauge. Man läßt die Mischung 2 min bei Zimmertemperatur stehen und verfährt weiter, wie von LIPMANN und TUTTLE angegeben. Bei der colorimetrischen Messung erwies sich Filter ILFORD 604 besser als ILFORD 608. Für 9 verschiedene Diacylamide sind in der Originalarbeit die optischen Dichten für verschiedene Konzentrationen angegeben. Im menschlichen normalen oder krankhaften Serum kommen Diacylamide im allgemeinen nicht vor.

H. ZELLNER.

Ein Verfahren zur Bestimmung nicht acetylierter p-Aminosalicylsäure (PAS) im Blut entwickelt J. LEHMANN³ in Anlehnung an die Vorschriften von WERNER⁴ und MORRIS⁵. Das Bluteiweiß wird mit einer event. mit Tierkohle geklärten Mischung aus 200 g p-Toluolsulfosäure und 102,07 g KH_2PO_4 in 1000 ml gefällt. Diese Reagens hat einen pH -Wert von 1,5—2,0 und dient gleichzeitig als Puffer. In dem geforderten pH -Bereich ist der Phosphatpuffer wirksamer als Citrat- oder Acetatpuffer. Man verdünnt 0,1 ml Blut oder Liquor mit 7,0 ml Wasser, spült die Pipette durch mehrfaches Aufsaugen aus und fällt nach 1—2 min mit 4,0 ml der Puffermischung. 4,0 ml des klaren Filtrates versetzt man mit 2,0 ml einer 4%igen Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in Alkohol und colorimetriert im Stufo mit Filter S 47 gegen einen Leerwert, der mit 7,1 ml Wasser angesetzt ist. Die Extinktion ist proportional der Konzentration und bei 15,5 $\text{mg}\%$ findet man $E = 0,800$. Urin wird 50—100fach verdünnt. Ausbeute 90—95%. Urobilinogen, Bilirubin, Sulfonamide mit freien Aminogruppen stören. Penicillin und Streptomycin stören nicht. Die max. Blutkonzentration wird 2—2½ Std nach PAS-Verabreichung erreicht. Blutproben sind 24 Std haltbar. Durch das Verfahren wird Acetyl-PAS nicht hydrolysiert.

Die Analyse von Mischungen von p-Aminosalicylsäure (PAS), Sulphetron und Sulfonamiden in Körperflüssigkeiten ist seit der Einführung von PAS für die Tuberkulose-therapie wesentlich geworden und wird von E. I. SHORT⁶ neu bearbeitet. Die Reaktion mit Eisen(III)-Ionen ist zu unspezifisch. p-Dimethylaminobenzaldehyd reagiert mit allen freien Aminogruppen in aromatischen Verbindungen und gibt charakteristische Farben mit einem Absorptionsmaximum bei 460 $\text{m}\mu$. Sulphetron gibt nur eine eben nachweisbare Farbe bei einer Konzentration von 0,5 $\text{mg}\%$. Bei der Kupplung von PAS mit diazotiertem p-Nitranilin entsteht ein Farbstoff mit Absorption bei 510 $\text{m}\mu$, während Sulfonamide nicht reagieren. Bei der Kupplung

¹ Analytic. Chemistry **23**, 1036 (1951). Chemistry Dept., Univ. of Tasmania, Hobart, Australien.

² J. of Biol. Chem. **159**, 21 (1945).

³ Scand. J. clin. laborat. Investig **3**, 306 (1951). Sahlgren's Hospital, Gothenburg, Schweden.

⁴ WERNER, A. E. A., Lancet **236**, 18 (1939).

⁵ MORRIS, C. J. O., Biochemic. J. **35**, 952 (1941).

⁶ Biochemic. J. **48**, 301 (1951).

mit N-1-Naphthyläthylendiamin entstehen Farbstoffe, deren Absorptionsbanden nicht voneinander getrennt werden können. Zur Bestimmung von PAS in Blut, Urin oder Gewebsfiltraten wird mit Trichloressigsäure enteiweißt und je 4,5 ml Filtrat werden mit 0,5 ml p-Dimethylaminobenzaldehyd versetzt. Die Farbe wird bei 454 m μ gemessen. Da die Reagenzienlösung leicht nachdunkelt, muß sie frisch hergestellt sein. Um PAS neben Sulphetron zu bestimmen, wird die Reaktion mit Naphthyläthylendiamin angestellt, aus der mit p-Dimethylaminobenzaldehyd gewonnenen Menge der Wert für PAS abgezogen und so der Sulphetronwert berechnet. Schließlich gelingt es noch, PAS zu diazotieren und mit p-Nitranilin zu kupplern. Die Farbe ist der PAS-Menge proportional, wenn dafür gesorgt wird, daß ein Überschuß von Natriumnitrit durch Zusatz von Ammoniumsulfamat zerstört wird. Man nimmt z. B. 0,4 ml Blut, 3,6 ml destilliertes Wasser, 3 ml 12% ige Trichloressigsäure und filtriert. Dann nimmt man 0,5 ml einer nitritfreien diazotierten p-Nitranilinlösung, gibt sie zu 3,5 ml Filtrat, läßt 3 min stehen, alkalisiert mit 1 ml Natronlauge und kann bei 524 m μ die Extinktion bestimmen.

K. HINSBERG.

Über eine Bestimmungsmethode von 4-Amino-5-jod-salicylsäure (JPAS) in Blut und Harn berichten M. COVELLO und A. CAPONE¹. Diese Verbindung wurde von den Verfassern² zuerst dargestellt und ist Gegenstand zahlreicher bakteriologischer und klinischer Untersuchungen gewesen. Es werden die Methoden, die sich für die Bestimmung von PAS (p-Aminosalicylsäure) eignen, für die Bestimmung von JPAS herangezogen. Dabei wurde beobachtet, daß bei Kupplung von JPAS mit dem Diazoniumchlorid von Sulfanilamid eine rote Färbung entsteht, die sich zu einer colorimetrischen Bestimmung auswerten läßt. Die Intensität der Färbung ist direkt proportional der Konzentration an JPAS in den zu prüfenden Flüssigkeiten. Zur Bestimmung im Blut enteiweißt man zunächst 0,5 ml Plasma oder Serum mit Trichloressigsäure in der üblichen Weise. Auch die Diazotierung von Sulfanilamid und Natriumnitrit sowie die Kupplung von JPAS mit der diazotierten Verbindung wird in bekannter Weise in der Kälte vorgenommen. Man mißt die Farbe im Spektrophotometer und wertet unter Zuhilfenahme von Standardlösungen aus. Die Bestimmung im Harn ist von dem quantitativen Nachweis im Serum bzw. Plasma kaum zu unterscheiden. Der Harn wird im Verhältnis 1:50, bzw. 1:100 verdünnt.

E. BAERTICH.

Zur Bestimmung von DDT in tierischen Organen extrahiert NICOLÒ GANDOLFO³ diese mit verdünntem Alkohol (1:1), in dem die Fettsubstanzen und anderen Stoffe nur wenig löslich sind. In Ausführung der Methode wird das zu untersuchende Organ im Mörser zerrieben und mit absorbierenden und entfärbenden Mitteln wie Talkum und Aktivkohle behandelt. Auf je 10 g Substanz nimmt man 20 g Talkum und 10 g Aktivkohle. Nach der Austrocknung des Gemisches erhitzt man es in einem 500 ml-Kolben mit Glasschliffstopfen mit 200 ml Alkohol-Wassergemisch 1:1 am Rückflußkühler $\frac{3}{4}$ Std. zum Sieden und filtriert noch warm unter Absaugen durch ein Bariumsulfatfilter. Kolben und Rückstand wäscht man mit insgesamt 100 ml des warmen verdünnten Alkohols. Aus dem Filtrat destilliert man den Alkohol ab. Die zurückbleibende wäßrige Flüssigkeit behandelt man zweimal im Scheidetrichter mit je 50 ml doppelt destilliertem Chloroform. Die Chloroformauszüge, die nun das p,p'-DDT enthalten, schüttelt man mit etwas Aktivkohle, filtriert und wäscht Rückstand und Filter mit dem gleichen Lösungsmittel. Filtrat und Waschflüssigkeit werden auf etwa 30 ml eingengt und in einem 100 ml-Schüttelzylinder kräftig mit

¹ Ann. di Chimica **41**, 367 (1951). Ist. di Chim. farmac. e toxicol. dell'Univ., Napoli.

² M. COVELLO und A. CAPONE, Ricerca, Sci. **20**, 79 (1950).

³ Rc. Ist. super. Sanità **14**, 65 (1951).

25 ml Schwefelsäure geschüttelt. Man wiederholt dies, bis die Schwefelsäure farblos bleibt. Hierauf wäscht man die Chloroformphase mit Wasser, bis keine saure Reaktion mehr nachweisbar ist, behandelt wieder mit Aktivkohle, filtriert und wäscht mit Chloroform, das in gleicher Weise vorbehandelt worden war. Hierauf dampft man das Chloroform langsam ab, trocknet den Rückstand im Ofen und unterwirft ihn der colorimetrischen Bestimmung¹.

H. FREYTAG.

Eine colorimetrische Bestimmungsmethode von Alkaloiden in Geweben mittels Methylorange, haben A. O. GETTLER und I. SUNSHINE² entwickelt. Man extrahiert die Alkaloide aus dem Gewebe mit angesäuertem kochenden Wasser, extrahiert aus der filtrierten wäßrigen Lösung diese Alkaloide mit Chloroform und stellt eine chloroformlösliche farbige Verbindung der Alkaloide mit Methylorange her. *Reagenzien*: 1. Gesättigte Methylorangelösung: Man mischt 500 mg Methylorange mit 100 ml Wasser, hält 20 min auf 40° und filtriert nach Abkühlen auf Raumtemperatur. 2. Gesättigte Borsäurelösung. 3. Methylorange-Reagens: Mischung gleicher Volumina von 1. und 2. 4. Phosphatpuffer pH 8: Mischung von 25 ml 0,2 M prim. Kaliumphosphat-Lösung und 46,85 ml 0,1 N Natronlauge und auffüllen mit Wasser auf 100 ml. 5. Angesäuertes Äthanol: Mischung von 100 ml absol. Äthanol mit 2 ml konz. H₂SO₄. *Methode*: A. Extraktion der Alkaloide. Man fügt zu 500 g fein mazeriertem Gewebe, z. B. Hirn oder Leber, in einer 2 l Florentiner Flasche 500 ml Wasser und 2 ml gesättigte Weinsäurelösung, destilliert mit Wasserdampf etwa 150 ml ab (Gefäß in kochendem Wasser), wobei das Gewebeeiweiß koagulierte, mißt das Gesamtvolumen des Materials, filtriert noch heiß und bestimmt das Volumen des wäßrigen Extraktes. *Quantitative Bestimmung*: Man bringt 25 ml des wäßrigen Extraktes in eine 60 ml-Glasstöpselflasche, bringt mit 4 N Natronlauge den pH-Wert auf 7,5–8,2 (mit Indikatorpapier messen), fügt 25 ml Chloroform zu und schüttelt die Mischung 20 min in der Schüttelmaschine. Darauf trennt man die wäßrige von der Chloroformschicht durch Zentrifugieren und Absaugen, bringt die Chloroformschicht in eine Glasstöpselflasche, mischt mit 0,7 ml Methylorange-Reagens und schüttelt abermals 10 min. Man trennt die Chloroformschicht sorgfältig ab, pipettiert hiervon 10 ml in eine Küvette, fügt 1 ml angesäuerten Alkohol zu und photometriert bei 520 m μ , indem man die Reagenzien als Leerwert einsetzt. Bei extrem niedrigem Alkaloidgehalt schüttelt man 10 ml Chloroformlösung, die die gefärbte Alkaloid-Methylorange-Verbindung enthält, mit 0,5 ml 1 N Salzsäure aus und photometriert in einer entsprechenden Küvette bei gleicher Wellenlänge. Die Empfindlichkeit wird dadurch 20 mal so groß. Die Plasma-Untersuchung auf Alkaloide erfolgt nach der Methode von B. B. BRODIE und S. UDENFRIEND³. Zur Anlegung der Eichkurven löst man 50 mg der freien Alkaloidbasen in 250 ml Phosphatpufferlösung und verdünnt hiervon 5 ml auf 100 ml mit Wasser, 1 ml = 10 μ g. Man bringt 2,5–15 ml dieser Verdünnung mit Phosphatpuffer auf 25 ml und benutzt diese an Stelle des wäßrigen Extraktes in obiger Bestimmung. Im Bereich von 1–6 μ g Alkaloiden wird das BEERSche Gesetz befolgt. Der mittlere Fehler bei diesen Bestimmungen war 3%. Auch *Antihistamine* sind bestimmbar. p-Aminobenzoesäure und Morphin sind nicht bestimmbar. Extrakte aus alkaloidfreien Geweben zeigten, daß bei Hirn keine Korrektur nötig ist, daß aber bei Leber ein Korrekturwert abgezogen werden muß, wenn kleine Mengen Alkaloid vorhanden sind. Faulendes Gewebe stört die Reaktion. Folgende

¹ TOMKINS, R. G., u. F. A. ISHERWOOD: *Analyst* **70**, 373 (1945); M. S. SCHECHTER, M. A. POGORELSKIN u. A. L. HALLER: *Anal. Chem.* **19**, 51 (1947); vgl. diese Z. **129**, 306 (1949); **131**, 323 (1950); **135**, 146 (1952).

² *Analytic. Chemistry* **23**, 779 (1951). New York University, New York, N.Y.

³ *J. of Biol. Chem.* **158**, 705 (1945).

Alkaloide und synthetische Basen wurden untersucht: *Atropin*, *Benzedrin* (*Cocain*), *Codein*, *Demerol*, *Dilaudid*, *Heroin*, *Neohetramin*, *Nicotin*, *Nupercain*, *Pontocain*, *Chinin*, *Strychnin*. Die Methode eignet sich ebenfalls zur Isolierung und Identifizierung von Alkaloiden, wobei man die Chloroformschicht (100 ml) eindampft, den Rest der Mikrosublimation unterwirft und dann Mikroreaktionen, z. B. nach KOFLER, anstellt.

W. HENNIG.

Pyramidon kann man nach FR. LOHSS und E. KABLEE¹ im Serum direkt mit einer Diazoreaktion bestimmen, wenn das Eiweiß zunächst mit Pikrinsäure gefällt wird. Der gebildete Farbstoff besteht aus mindestens 6 verschiedenen Komponenten, wie chromatographisch ermittelt wurde. Bei der quant. Bestimmung sind die äußeren Faktoren ausschlaggebend, und man muß sich genau an die Vorschrift halten. 3 ml Serum werden mit 9 ml gesättigter Pikrinsäurelösung gemischt, ad 25 ml aufgefüllt und filtriert. 7,0 ml Filtrat versetzt man mit 2,5 ml Citronensäure-Salzsäurepuffer, 1,2 ml 0,75% iger Sulfanilsäurelösung und 0,2 ml 0,75% iger NaNO_2 -Lösung, erhitzt 5 min im Wasserbad, läßt abkühlen und colorimetriert. Als Leerwert dient dasselbe Serum vor Pyramidon-Applikation, um den Bilirubinfehler auszuschalten. Citratpuffer: 21,008 g Citronensäure + 200 ml n NaOH-Lösung werden ad 1000 ml verdünnt. Davon werden 16 Teile mit 7 Teilen n Salzsäure gemischt. Die Reaktion ist nicht mehr anwendbar auf Antipyrin, Salipyrin, Saridon Butazolidin, Melubrin und 4-Acetylaminopyrin. Quantitativ bestimmbar sind *Pyramidon*, *Novalgin*, *Vaditon*, *Aneuxol*, *Irgapyrin* und *4-Amino-antipyrin*. Novalgin ist nach i. v. Inj. nach 2 Std noch nicht vollständig aus dem Blut verschwunden.

Zur Bestimmung von Propylthiouracil verwendet R. A. McALLISTER² eine 0,4% ige Lösung von 2, 6-Dichlorchinon-Chlorimid in aldehydfreiem Alkohol, weiter einen Boratpuffer, der 0,2 m Borsäure, 0,2 m KCl und 3,97 ml 0,2 n NaOH, 100 ml 20% ige NaCl-Lösung in 200 ml Gesamtvolumen enthält und mit 0,1 n NaOH-Lösung auf pH 8,0 eingestellt wird. Als Standard dient eine Lösung von 25 mg Propylthiouracil in 5 ml aldehydfreiem Alkohol und Wasser ad 25 ml. Der Komplex des Reagenses mit Uracil ist Gelb und kann mit CHCl_3 ausgeschüttelt werden³. Vom Tagesharn nimmt man 100 ml mit etwa 5 mg Thiouracil, stellt auf pH 6 ein und extrahiert wiederholt mit je 100 ml peroxydfreiem Äther. Die Extrakte werden einmal mit 100 ml Wasser gewaschen, dann völlig zur Trockne eingedampft, der Rückstand wird in 2 ml Alkohol gelöst und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Zu aliquoten Teilen von 2,0 oder 1,0 ml gibt man Wasser ad 5,0 ml, 5,0 ml Boratpuffer und 0,1 ml Chlorimidoreagens. Nach 45 min wird der Farbstoff mit CHCl_3 extrahiert und mit Violettfilter colorimetriert. Die Reaktion ist spezifisch für Antithyroidverbindungen von Thiouraciltyp. Eine Standardkurve mit 10–100 μg wird in der gleichen Weise angelegt. Die Ausbeute beträgt etwa 85%, wenn der Harn bei pH 6 extrahiert wird. Sie fällt auf 64%, bei pH 7,0 und auf 53% bei pH 8,0. Bei uracil-freien Harnen wurde niemals eine Farbe beobachtet, so daß mit Störsubstanzen nicht zu rechnen ist. Verschiedene organische Verbindungen die geprüft wurden, gaben entweder keine Reaktion oder das Kondensationsprodukt war in CHCl_3 nicht löslich.

Zur Bestimmung des Gentisinsäurestoffwechsels verwenden S. ROSEMAN und A. DORFMAN⁴ die Reduktion des Phenolreagenses von FOLIN-CIOCALTEU. Man

¹ Arch. exper. Path. u. Pharmakol. **214**, 202 (1952).

² J. Clin. Path. **4**, 432 (1951). Biochem. Labor., Royal Samaritan Hospital, Glasgow.

³ Vgl. R. A. McALLISTER, Nature (Lond.) **166**, 789 (1950).

⁴ J. of Biol. Chem. **192**, 105 (1951). Depts. of Pediat. a. Biochem. Univ. of Chicago, Chicago, Ill.

mischt in einem geräumigen Zentrifugenglas 1 ml Serum, 1 ml Wasser, 1 ml 7 n H_2SO_4 und 20 ml Äther. Vom Urin nimmt man 5 ml. Man schüttelt heftig, zentrifugiert, bringt den Äther in einen Scheidetrichter, wiederholt die Ätherextraktion und konzentriert durch einen Luftstrom die Ätherextrakte auf 15 ml. Man schüttelt 2 mal mit je 4 ml 5% iger NaHCO_3 -Lösung aus und bringt die alkalischen Extrakte nach Zusatz von 1 ml konzentrierter Salzsäure und 1 ml Phenolreagens auf 10 ml. Es sollen höchstens 50 μg Gentisinsäure vorhanden sein. Die entstehende Farbe wird nach genau 20 min bei 660 $\text{m}\mu$ gemessen. Homogenisierte Gewebe, z. B. auch ganze Mäuse, werden in aliquoten Teilen mit Trichloressigsäure extrahiert und wie oben beschrieben behandelt.

J. LÖWENTHAL¹ empfiehlt zur *Gentisinsäurebestimmung im Blut* folgendes Verfahren: 0,2 ml hämolysefreies Serum werden mit 5 ml Alkohol-Aceton (1:1 aufgekocht, mit dem Alkohol-Acetongemisch auf 10 ml aufgefüllt und zentrifugiert. 5,0 ml Filtrat vermischt man mit 10 ml Acetatpuffer pH 3,4, gibt 0,1 ml 2,5% ige Eisen(III)-chloridlösung, 0,1 ml 4% ige Kaliumfluoridlösung zu und dann 1,0 ml 0,25% ige alkoholische Phenanthrolinlösung. Die Gläser werden nach jedem Zusatz gut geschüttelt, und zum Schluß wird die Extinktion bei 510 $\text{m}\mu$ gemessen. Es lassen sich so Mengen von 0,01—0,06 mg Gentisinsäure bestimmen. Die Reaktion beruht darauf, daß Eisen(III)-salze durch Gentisinsäure zu Eisen(II)-salzen reduziert werden, deren Menge durch Phenanthrolin bestimmt wird.

Für die Bestimmung von Trypsin und Trypsininhibitor verwenden K. L. BURDON und R. L. MUDD² ein neues Prinzip. Spezialfilme, die in der Gelatineschicht metallisches Silber enthalten und infolgedessen ganz schwarz sind, werden geschnitten und in die Fermentlösung eingehängt. Die Filme hellen auf, und an dem Grade der Aufhellung kann der Fermentgehalt abgelesen werden. Man verwendet eine Boratpufferlösung von pH 7,5, eine Standardlösung von kristallisiertem Trypsin, aus welchen durch Verdünnung geeignete Lösungen hergestellt werden. Die Trypsinlösung wird so verdünnt, daß sie in 6½ min die Gelatineschicht verdaut und der Film infolgedessen ganz klar wird. Diese Menge wird als eine Einheit bezeichnet. Durch Vergleich entsprechender Verdünnungen unbekannter Lösungen kann sehr leicht jene Konzentration ermittelt werden, die ebenfalls eine Einheit enthält. Aus der Verdünnung ist die ursprüngliche Konzentration ohne weiteres zu berechnen. — Auch zur Bestimmung von Pepsininhibitoren ist die Methode geeignet, indem den zu testenden Lösungen Trypsinlösungen bekannten Gehaltes zugesetzt werden. — Eingehende Beschreibung der Methode im Original.

Der Adrenalinegehalt der Nebennieren wird oft mit FOLINS-Reagens colorimetrisch bestimmt, indem der gleichzeitig auftretende Blauwert für Ascorbinsäure abgezogen wird. Dies Verfahren ist nicht unbedingt richtig, da auch Harnsäure, Cystein und Glutathion eine blaue Farbe verursachen, wenn auch die der Ascorbinsäure am stärksten ist. Es wurde nun von NARESH CHANDRA GHOSH, CHANDICHARAN DEB und SACHCHIDANANDE BANERJEE³ beobachtet, daß durch eine 10% ige Lösung von Natriumbicarbonat Ascorbinsäure und Cystein vollständig und Glutathion teilweise zerstört werden, ohne das Adrenalin anzugreifen. Wird nach der Bicarbonatbehandlung die Lösung mit 5% iger NaOH-Lösung versetzt, so wird nur Adrenalin zerstört, ohne daß Harnsäure, Ergothionin und das übriggebliebene Glutathion angegriffen werden. Aus der Differenz der colorimetrischen Ablesungen

¹ J. Labor. a. Clin. Med. 38, 916 (1951).

² Proc. Soc. exper. Biol. a. Med. 72, 330 (1949).

³ J. of Biol. Chem. 192, 867 (1951). Dept. of Physiol., Presidency College, Calcutta, India.

kann man daher den Adrenalingehalt berechnen. Die Drüsen werden mit reinem Seesand und 10%iger Trichloressigsäure verrieben und zentrifugiert. Von Blut nimmt man 0,5 ml Trichloressigsäureextrakt oder 0,1–0,4 Extrakt aus Nebennieren, der höchstens 4 μ g Ascorbinsäure oder Adrenalin enthalten soll. Man füllt das Volumen mit 5%iger Trichloressigsäure auf 0,5 ml auf, kühlt 5 min auf 15° C und setzt 0,5 ml 10%ige Natriumbicarbonatlösung zu. Zu einer 2. Probe gibt man ebenfalls 0,5 ml Bicarbonatlösung, außerdem 0,75 ml 5%ige Natronlauge und läßt 30 min bei 30° stehen. Nach dieser Zeit gibt man 0,25 ml FOLINS-Reagens zu und zu der Probe 1 weiter 0,75 ml 5%ige NaOH-Lösung. Die Farbe entwickelt sich innerhalb 1½ min und wird bei 512 m μ colorimetriert. Beleganalysen zeigen die Brauchbarkeit der Methode.

Zur Bestimmung des Harnaminostickstoffes entfernen R. N. CACAN, M. GOLDBERG und L. LOEWE¹ das Ammoniak, indem sie 0,5–2 ml Harn mit 75 ml Wasser und 4 Tropfen 0,25%iger Phenolphthalein-Lösung in 95%igem Alkohol tropfenweise mit 0,1 n Natronlauge bis zur bleibenden Rotfärbung (pH 9–9,5) versetzen. Man kocht 25 min, kühlt dann im Eisbad, säuert mit 0,2 n Salzsäure vorsichtig an, füllt auf 100 ml auf und entfärbt durch 50 mg Norit-A Entfärbungskohle. Hierdurch wird die Harnsäure entfernt. Nach Entfernung der Tierkohle entnimmt man einen Anteil von 4 ml und kuppelt die Aminosäuren mit Naphthochinonsulfosäure nach der von J. A. RUSSEL u. Mitarb.² modifizierten Methode von O. J. FOLIN³. Das Absorptionsmaximum liegt zwischen 460–490 m μ . Gemessen wird bei 475 m μ . Man findet eine fast lineare Absorptionskurve bis 35 μ g. Die Ausbeute an Amino-N ist sehr abhängig von der Menge an Tierkohle und diese darf die angegebene Menge nicht überschreiten. Unter den Bedingungen der Arbeitsvorschrift wird Harnsäure vollständig entfernt, aber keine Aminosäure verloren. Beleganalysen werden für eine Mischung von Glykokoll-Glutaminsäuren bzw. für Caseinhydrolysat mitgeteilt.

Glycin kann nach den Angaben von B. ALEXANDER, G. LANDWEHR und A. M. SELIGMAN⁴ nach Umsatz mit Ninhydrin als Formaldehyd bestimmt werden. Dies Verfahren ist scharf kritisiert worden⁵. Es wird daher von H. N. CHRISTENSEN, TH. R. RIGGS und N. E. RAY⁶ eine neue Versuchsreihe mitgeteilt, aus der hervorgeht, daß die Bestimmung nur brauchbare Resultate liefert, wenn 1,5–3 μ g Glycin-N in 4 ml Lösung vorhanden sind. Die Probe wird mit 2 ml Phosphatpuffer pH 5,5 und 1 ml 2%iger Ninhydrinlösung über freier Flamme innerhalb von 3 min bis auf 1 ml abdestilliert. Dann setzt man erneut 3 ml Wasser zu und verdampft bis zur Trockne. Die Analyse wird nach den Angaben von ALEXANDER u. Mitarb.¹ mit Chromotropsäure durchgeführt und die Extinktion im Spektrophotometer bei 581 m μ gemessen. Man kann auch auf die 2. Destillation verzichten, ohne daß die Genauigkeit wesentlich verringert wird. Die mitgeteilten Befunde an Ratten- und Enten-Plasma sowie Muskel zeigen zum Teil gute Übereinstimmungen, zum Teil Schwankungen bis zu 10%. Von anderen Aminosäuren stört besonders Phenylalanin, weil der gebildete Phenylacetaldehyd flüchtig ist und mit Chromotropsäure ein unlösliches 2-Phenyl-naphthalin bildet. Der Phenylacetaldehyd kann durch Chloro-

¹ Proc. Soc. Exper. Biol. a. Med. **78**, 713 (1951). Depts. of Med. a. Chem. of the Jewish Hospital of Brooklyn.

² J. of Biol. Chem. **156**, 467 (1944).

³ J. of Biol. Chem. **51**, 377 (1922); vgl. diese Z. **66**, 203 (1925).

⁴ J. of Biol. Chem. **160**, 51 (1945).

⁵ KREUGER, R., Helv. Chim. Acta **32**, 238 (1949).

⁶ Analytic. Chemistry **23**, 1521 (1951). Dept. of Biochem. a. Nutrition, Tufts College Medical School, Boston, Mass.

formextraktion entfernt werden. Bei den anderen Aminosäuren ist die Störung nur noch bei Lysin deutlich, fällt aber praktisch nicht ins Gewicht, wenn die angegebenen Stickstoffmengen nicht überschritten werden. Im allgemeinen rechnen die Autoren mit einer Ausbeute von 88% an Glycin.

Zur spektrophotometrischen Bestimmung der Aminosäuren verwenden J. R. SPIES und DORIS C. CHAMBERS¹ eine neutrale Aufschwemmung von Kupferphosphat und bestimmen den in Lösung gegangenen Komplexanteil. Da aber die verschiedenen Aminosäuren wechselnde Absorptionsverhältnisse zeigen, werden *nach* der Filtration immer 200 mg Alanin zugesetzt, wodurch eine einheitliche Alaninkomplexfarbe von gleichbleibender Intensität entsteht. Das Absorptionsmaximum liegt bei 620 m μ in Boratpuffer von pH 9,1—9,2. Die Hydrolyse von Eiweiß (Casein) ist zu 70% in 12 Std bei 100° beendet, vollständige Hydrolyse wird nur im Autoklaven bei 125° in 8 Std erreicht. Von Peptiden reagieren im allgemeinen nur die freien Aminosäuren, also bloß 2-Aminosäuren von Tripeptiden. Freie Aminosäuren und Dipeptid geben blaue Komplexe, während von Tripeptiden rote entstehen, auch diese Lösungen werden aber auf Zusatz von Alanin-Überschuß blau. Die Formel der Cu-Salze stimmt mit den Angaben von P. A. KOBER und K. SUGIRA² überein. Die Analyse von Casein, β -Lactoglobulin und einer Fraktion CS-54 R ergab den erwarteten Gehalt an Aminosäuren. K. HINSBERG.

Bei der fluorometrischen Bestimmung der Harnporphyrine beheben K. WEBER und J. RUŽIČIČ³ einen Nachteil der Methode von H. FISCHER⁴, A. VANNOTTI und E. NEUHAUS⁵ durch Verwendung von Schwefelsäure an Stelle von Salzsäure für die Ausschüttelung des äther. Extraktes des Harns. Es werden dadurch einheitliche spezifisch rote Fluoreszenzfarben und unter Verwendung eines photoelektrischen Fluorometers etwa die doppelten Fluoreszenzhelligkeiten erhalten, da der Lösch-effekt der Chlorionen wegfällt. Schwefelsäurekonzentrationen bis zu 10% sind ohne Einfluß auf die Fluoreszenzhelligkeit. Zweckmäßig wird daher bei Porphyrinbestimmungen die bisher verwendete Salzsäure (5—25%) durch 10%ige Schwefelsäure ersetzt und dadurch eine größere Analysengenauigkeit erzielt.

J. EISENBRAND.

Die Methode zur Bestimmung von Hexokinase und Phosphorhexokinase von RACKERS wurde von E. C. SLATER⁶ auf die Bestimmung von *phosphoriliertem Zucker* und *Adeninucleotiden* übertragen. *Fructosephosphat* reagiert mit einem Überschuß von Dihydrococymase in Gegenwart von Rattenmuskeln, unter Bildung von Glycerinphosphat und 2 Mol Cocymase. Das Verschwinden von Dehydrococymase wird durch Messung der Extinktion bei 340 m μ bestimmt. Bei einem Überschuß von Phosphohexokinase, Magnesium und ATP können in ähnlicher Weise auch Glucose und *Fructosemonophosphate* bestimmt werden. Auch der umgekehrte Weg ist gangbar. Die Reaktion wird durch Trichloressigsäure gestoppt und die phosphorylierten Zucker können mit großer Genauigkeit bestimmt werden. BTS, Oxalessigsäure und Kreatinphosphorsäure müssen gesondert bestimmt werden. K. HINSBERG.

¹ J. of Biol. Chem. **191**, 787 (1951). Allergen Res. Div., Bureau of Agricult. and Industrial Chem., U. S. Dep. of Agricult., Washington.

² Amer. Chem. J. **48**, 383 (1912); J. Amer. Chem. Soc. **35**, 1546 (1913).

³ Experientia (Basel) **7**, 354 (1951). Univ. und Inst. für Arbeitshygiene der jugoslawischen Akad. der Wissensch., Zagreb.

⁴ R. FIKENTSCHER, Biochem. Z. **249**, 257 (1932).

⁵ Z. exper. Med. **97**, 398 (1935).

⁶ Biochemic. J. **50** (Proc.), VII (1951). Dept. of Pharmacology, New York Univ. u. Molteno Inst., Univ. of Cambridge.